



## TRABAJO FIN DE GRADO 2015/2016

*Optimización de la medida de conductividad en  
membranas poliméricas para pilas de combustible*

Grado en Ingeniería Mecánica

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e  
Ingeniería Química

Autor: Iván Espeso González  
Tutora: María Teresa Pérez Prior



## Índice de figuras

Figura 3.1.....	13
Figura 3.2.....	16
Figura 3.3.....	21
Figura 3.4.....	24
Figura 3.5.....	27
Figura 3.6.....	28
Figura 3.7.....	29
Figura 4.1.....	31
Figura 4.2.....	33
Figura 4.3.....	35
Figura 4.4.....	37
Figura 4.5.....	38
Figura 4.6.....	40
Figura 4.7.....	42
Figura 4.8.....	44
Figura 4.9.....	46
Figura 5.1.....	49
Figura 5.2.....	50
Figura 5.3.....	51
Figura 5.4.....	51
Figura 5.5.....	54
Figura 5.6.....	55
Figura 5.7.....	56
Figura 5.8.....	56
Figura 5.9.....	59
Figura 5.10.....	59
Figura 5.11.....	64
Figura 5.12.....	65
Figura 5.13.....	67
Figura 5.14.....	67



## Índice de tablas

Tabla 3.1.....	15
Tabla 4.1.....	34
Tabla 4.2.....	36
Tabla 5.1.....	49
Tabla 5.2.....	50
Tabla 5.3.....	52
Tabla 5.4.....	52
Tabla 5.5.....	53
Tabla 5.6.....	53
Tabla 5.7.....	54
Tabla 5.8.....	55
Tabla 5.9.....	57
Tabla 5.10.....	57
Tabla 5.11.....	58
Tabla 5.12.....	58
Tabla 5.13.....	61
Tabla 5.14.....	62
Tabla 5.15.....	65
Tabla 5.16.....	66
Tabla 5.17.....	66
Tabla 5.18.....	68
Tabla 5.19.....	71
Tabla 5.20.....	71
Tabla 5.21.....	72
Tabla 5.22.....	72
Tabla 5.23.....	74
Tabla 5.24.....	74
Tabla 5.25.....	75
Tabla 5.26.....	75
Tabla 5.27.....	76
Tabla 5.28.....	77

## Índice

<b>1. Resumen.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Objetivo.....</b>	<b>10</b>
2.1. Objetivo .....	10
2.2. Planteamiento del trabajo .....	11
<b>3. Fundamento Teórico.....</b>	<b>12</b>
3.1. Pilas de Combustible .....	12
3.1.1. Aspectos Generales.....	12
3.1.2. Clasificación de las pilas de combustible .....	14
3.1.3. Pilas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC) .....	16
3.2. Membranas poliméricas como electrolitos.....	18
3.2.1. Membranas poliméricas como electrolitos.....	18
3.2.2. DuPont ® y Nafion ®.....	21
3.2. Medidas de conductividad: Mecanismos de conducción.....	28
<b>4. Parte experimental .....</b>	<b>30</b>
4.1. Reactivos .....	30
4.1.1. Nafion® 112/115.....	30
4.2. Equipos .....	32
4.2.1. Analizador de impedancia Solartron 1260.....	32
4.2.2. Interfaz electroquímica Solartron 1287 .....	35
4.2.3. Cámara climática Binder KMF 115.....	37
4.2.4. Celdas de conductividad .....	39
<b>5. Resultados y discusión.....</b>	<b>48</b>
5.1. Celda Casera I.....	48
5.1.1. Celda Casera I con membrana de Nafion ® 112 de Ø 12 mm.....	49
5.1.2. Celda Casera I con membrana de Nafion ® 112 de Ø 16 mm.....	52
5.1.3. Celda Casera I con membrana de Nafion ® 112 de Ø 24 mm.....	53
5.1.4. Celda Casera I con membrana de Nafion ® 115 de Ø 12 mm.....	54
5.1.5. Celda Casera I con membrana de Nafion ® 115 de Ø 16 mm.....	57
5.1.6. Celda Casera I con membrana de Nafion ® 115 de Ø 24 mm.....	58



5.1.7.	Discusión Celda Casera I.....	60
5.2.	Celda Casera II .....	61
5.2.1.	Celda Casera II con membrana de Nafion <sup>®</sup> 112 de Ø 12 mm.....	61
5.2.2.	Celda Casera II con membrana de Nafion <sup>®</sup> 112 de Ø 24 mm.....	62
5.2.3.	Discusión Celda Casera II.....	62
5.3.	Celda Vasos Comunicantes .....	63
5.3.1.	Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion <sup>®</sup> 112 fijando la molaridad del ácido clorhídrico en 0,1 M .....	64
5.3.2.	Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion <sup>®</sup> 115 fijando la molaridad del ácido clorhídrico en 0,1 M .....	66
5.3.3.	Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion <sup>®</sup> 112 fijando la temperatura.....	66
5.3.4.	Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion <sup>®</sup> 115 fijando la temperatura .....	68
5.3.5.	Discusión Celda Vasos Comunicantes.....	69
5.4.	Celda Casera III .....	70
5.4.1.	Celda Casera III membrana de Nafion <sup>®</sup> 112 de Ø 24 mm.....	71
5.4.2.	Celda Casera III con membrana de Nafion <sup>®</sup> 115 de Ø 24 mm .....	72
5.4.3.	Discusión Celda Casera III .....	73
5.5.	Estudio comparativo de las diferentes celdas de conductividad .....	74
6.	Conclusiones .....	78
7.	Bibliografía y Webgrafía .....	80

## 1. Resumen

En la actualidad, son numerosas las ventajas que presentan las celdas de combustible utilizadas como fuente de energía, que emplean membranas de intercambio protónico como electrolito (PEMFCs). Estos sistemas presentan elevada eficiencia en la conversión de energía y son sostenibles medioambientalmente ya que las emisiones de contaminantes como, por ejemplo, el  $\text{CO}_2$  a la atmósfera son bajas [1]. Este tipo de tecnología, no es nueva, ya que existen prototipos de pilas desde mediados del siglo XIX pero, en los últimos años es cuando se ha observado que este tipo de dispositivos pueden ser rentables económicamente. Tanto es así que se utilizan ampliamente pilas de combustible en dispositivos móviles, fijos y en diferentes medios de transporte. Como ejemplo destacan los modelos de coches Toyota FCHV o Mercedes-Benz F-Cell que utilizan pilas de combustible, los autobuses en Oakland o Sao Paulo que circulan con esta tecnología o las motos que presentan una autonomía de 4 horas.

En este sentido, el interés en la preparación de membranas poliméricas que puedan ser utilizadas como electrolitos sólidos en pilas de combustible tipo PEM ha crecido sustancialmente en los últimos años. Tanto es así que existen materiales comerciales como el Nafion utilizados ampliamente como electrolitos poliméricos. El Nafion es considerado un material de referencia para este tipo de aplicaciones debido principalmente a su elevada conductividad protónica, alta estabilidad térmica y resistencia química.

Este tipo de materiales deben presentar una elevada conductividad iónica para que el rendimiento de los mismos en la pila de combustible sea elevado. Por tanto, el estudio de esta propiedad resulta vital para evaluar las características de este tipo de electrolitos.

En la medida de la conductividad iónica, en el caso de las PEMFCs, se trataría de conductividad protónica, hay que tener en cuenta una serie de factores que van a condicionar de forma significativa el valor de esta propiedad como la temperatura, el espesor de la membrana o la humedad, entre otros. Para que la conductividad de las membranas no disminuya drásticamente deben poseer un grado de humedad relativamente alto. Sin embargo, el control de la humedad del material no es sencillo ya que depende del tipo de celda de medida utilizada.

En este contexto, el presente trabajo de fin de grado tiene como objetivo principal la determinación de la conductividad de membranas poliméricas de intercambio iónico en diferentes celdas de conductividad para poder conocer las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas y optimizar el método de medida.

Se ha elegido el Nafion<sup>®</sup> 112 y el 115 como material polimérico ya que son comerciales y presentan buenas propiedades tal y como se ha mencionado anteriormente. Se ha determinado la conductividad iónica de estas membranas mediante la medida de impedancia en cuatro celdas de conductividad diseñadas para este fin. Se ha estudiado la influencia de variables como la humedad relativa, la temperatura o la concentración del electrolito en los valores de conductividad de las membranas objeto de estudio para tener un conocimiento más exhaustivo del resultado de las mediciones y el comportamiento particular de cada celda de conductividad usada.





Cabe destacar también, que el presente Trabajo de Fin de Grado puede servir de referencia para optimizar las medidas de conductividad, no sólo en membranas poliméricas de intercambio protónico, tal y como se ha descrito anteriormente, sino también para membranas en las que tiene lugar un proceso de intercambio aniónico. Actualmente, el grupo de investigación donde se ha desarrollado el presente trabajo se están sintetizando y caracterizando membranas de ambos tipos para ser utilizadas como electrolitos sólidos en pilas de combustible [2] [3] y la optimización de la medida de conductividad puede ser de gran utilidad.

## 2. Objetivo

### 2.1. Objetivo

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado se centra en la medida de conductividad iónica de membranas poliméricas de intercambio iónico en diferentes celdas de conductividad para poder optimizar este tipo de medidas y evaluar las ventajas e inconvenientes que presenta cada una de las celdas de conductividad utilizadas para poder ser utilizadas con otro tipo de membranas poliméricas utilizadas también como electrolitos sólidos en pilas de combustible.

Se han utilizado como materiales de referencia, las membranas comerciales de intercambio protónico Nafion 112 y 115. Y se ha estudiado la influencia que tienen variables como la temperatura, la humedad relativa, el tiempo que transcurre entre medida y medida, el espesor de la membrana, el área de la misma o la variación de la concentración de electrolito, en los valores de conductividad medidos.

## 2.2. Planteamiento del trabajo

La metodología de trabajo llevada a cabo en este trabajo se muestra brevemente a continuación.

Se han utilizado cuatro celdas de conductividad, denotadas como: Celda Casera I, Celda Casera II, Celda de Vasos Comunicantes y Celda Casera III, cuyas características se describen en el Apartado 4 (Parte experimental). Se ha realizado medidas de conductividad en cada una de ellas para las membranas de Nafion 112 y 115 seleccionadas para este estudio.

Se han seleccionado dos membranas distintas para evaluar si existe en este tipo de determinaciones una influencia clara del espesor de la membrana objeto de estudio. Se han modificado las condiciones experimentales y para ello, en cada celda de conductividad estudiada para un tipo de membrana, de tamaño y espesor determinados, se estudió el efecto de la temperatura, de la humedad relativa para un valor determinado de temperatura o del tiempo en los valores de conductividad iónica obtenidos a partir de medidas de impedancia tal y como se describe en el Apartado 5 (Resultados y Discusión).

En la celda de conductividad de vasos comunicantes, al ser esta un tipo de celda dónde la membrana se encuentra sumergida en un electrolito líquido y en la que sólo se puede utilizar un tamaño de membrana por las características de tamaño y forma de la celda, no se estudió el efecto de la humedad relativa ni del área de la membrana en los valores de conductividad iónica, pero se estudió la influencia de la concentración del electrolito, en este caso disoluciones acuosas de ácido clorhídrico, variable que no se contemplaba en el resto de celdas. En este tipo de celdas, se estudió, por tanto, el efecto de la temperatura a una concentración fija de ácido clorhídrico y para una temperatura dada la influencia de la concentración de electrolito.

En el apartado de resultados y discusión, se explica más detalladamente la metodología de medición que se ha usado en cada una de las celdas.

### 3. Fundamento Teórico

#### 3.1. Pilas de Combustible

##### 3.1.1. Aspectos Generales

Las pilas de combustible (FC, por sus siglas en inglés Fuel Cells) son en la actualidad, una de las tecnologías limpias y verdes más prometedoras, entendiendo verde como una característica ecológica, que trata mejor el medio ambiente, consumiendo menos recursos naturales y produciendo menos residuos.

Las pilas de combustible tienen un gran potencial que puede dar lugar a una revolución en el campo de la generación de electricidad, ya que éstas, como dispositivos electroquímicos que son, son capaces de generar electricidad gracias a la energía química del combustible, característica que no las diferenciaría de ninguna pila o batería electroquímica normal que la mayoría de la sociedad actual conoce y utiliza a diario, la gran diferencia de este tipo de pilas, es que utiliza como combustible hidrógeno, etanol o metanol, y que los productos que genera mediante las reacciones de oxidación y reducción son electricidad, calor y agua, evitando así la producción como residuo de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en el caso de utilizar hidrógeno como combustible.

Se puede observar un ejemplo de pila de combustible en la Figura 3.1

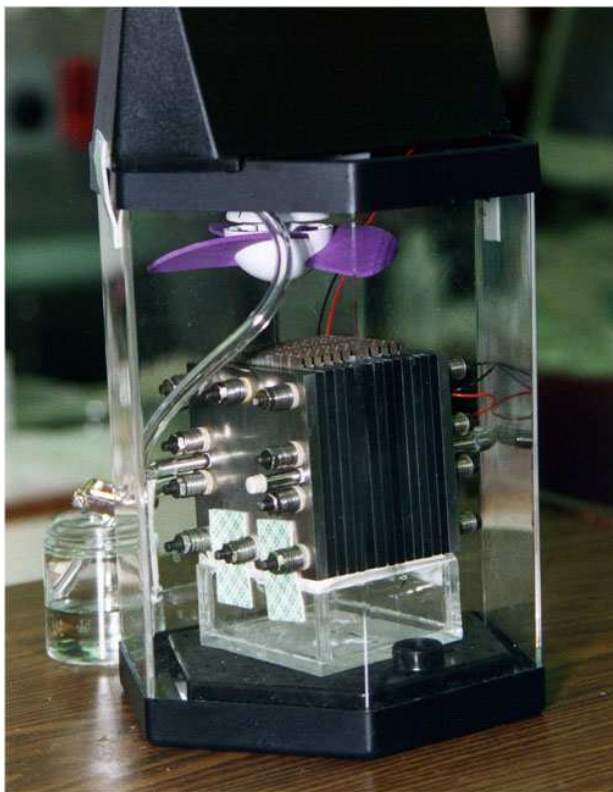


Figura 3.1 Pila de combustible

Otra diferencia importante con las baterías, que son también dispositivos electroquímicos, es que mientras las baterías almacenan la energía eléctrica generada por el combustible interno que contienen para luego suministrarla cuando es requerido, las pilas la producen cuando les llega el aporte de combustible externo que necesitan.

### 3.1.2. Clasificación de las pilas de combustible

Existen varios criterios para clasificar los tipos de pilas de combustible dependiendo de los diferentes parámetros y características propias de este tipo de dispositivos como, por ejemplo, el ión intercambiado que atraviesa la membrana (protónica o aniónica) en aquellas pilas que contienen membranas como electrolitos sólidos, los gases reactivos que se utilizan, la temperatura y la presión de operación, el uso directo o indirecto de los combustibles o los sistemas regenerativos primarios, pero se ha normalizado y en la actualidad es común clasificar los diferentes tipo de pilas de combustible en función del tipo de electrolito que usan, por lo tanto, basándonos en esta clasificación, disponemos de los siguientes tipos de pilas de combustible:

- Pilas de combustible alcalinas (AFC) [*Alkaline Fuel Cell*]
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) [*Phosphoric Acid Fuel Cell*]
- Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico ( PEMFC) [*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*]
- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) [*Molten Carbonated Fuel Cell*]
- Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) [*Solid Oxide Fuel Cell*]

En la Tabla 3.1 se pueden observar diferentes características propias que tienen los tipos de pilas que las hacen más adecuadas o menos para las distintas áreas de aplicación.

Tabla 3.1 Clasificación de las pilas de combustible

Table 1 – Operating and applicable properties of five main types of fuel cells.						
Type of Fuel Cell	Operating Temp. (°C)	Power Density (mW/cm <sup>2</sup> )	Fuel Efficiency (Chem. to Elec.)	Lifetime (hr)	Capital Cost (\$/kW)	Area of Application
AFC [2]	60–90	100–200	40–60	>10,000	>200	Space, Mobile
PAFC	160–220	200	55	>40,000	3000	Distributed Power
PEMFC	50–80	350	45–60	>40,000	>200	Portable, Mobile, Stationary
MCFC	600–700	100	60–65	>40,000	1000	Distributed Power Generation
SOFC	800–1000	240	55–65	>40,000	1500	Baseload Power Generation

En un principio, las pilas de combustible más usadas fueron las pilas de combustible alcalinas, las AFC, puesto que respondían con mayor eficiencia y el coste de los materiales catalíticos era menor y más asequible puesto que no estaban basados en metales preciosos como el Platino (Pt). Este tipo de pilas se ha dejado de utilizar ya que existen dificultades en la utilización de electrolitos químicos en medios de transporte [4] y por la carbonatación del electrolito a causa del CO que puede producir envenenamiento.

La evolución de estas pilas ha devenido en intentar sustituir el medio líquido alcalino por membranas poliméricas de intercambio protónico que son capaces de ser atravesadas por iones cargados positivamente, creando así la categoría de pilas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC), que solventan el problema del envenenamiento del electrolito y permiten su utilización en los medios de transporte.

### 3.1.3. Pilas de combustible con membranas de intercambio protónico (PEMFC)

Como ya se ha descrito anteriormente existen varios tipos de pilas de combustible, pero este trabajo de fin de grado se centra exclusivamente en las PEMFCs. En la Figura 3.2. se muestra a modo de ejemplo el esquema de funcionamiento de una pila de combustible que emplea como electrolito sólido una membrana de intercambio protónico (PEMFC). Como podemos ver en la Figura, la pila de combustible consta de tres elementos básicos, el ánodo, el cátodo y el electrolito, en conjunto estas partes forman una monocelda. Se utiliza hidrógeno como combustible y las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos así como la reacción global de la pila pueden escribirse de la siguiente forma:

Ánodo (Reacción de oxidación)  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Cátodo (Reacción de reducción)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Reacción global de la pila  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

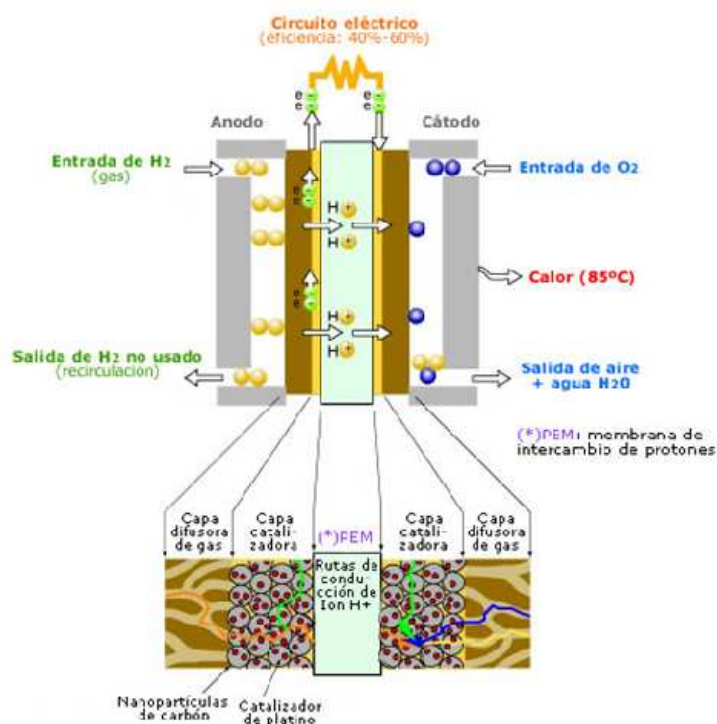


Figura 3.2 Pila de combustible con membrana de intercambio protónico (PEM)



Los electrones generan corriente eléctrica en movimiento y los protones atraviesan la membrana polimérica convirtiéndose, mediante la reacción que tiene lugar en el cátodo, al entrar en contacto con el oxígeno, en agua.

El potencial teórico de esta reacción es de 1,23 V, teniendo en cuenta que la energía libre de Gibbs de la reacción global es  $\Delta G = -237$  kJ/mol.

Las ventajas de este tipo de pilas de combustible frente a las convencionales son su mayor eficiencia, la producción de menos contaminación acústica al no tener piezas móviles y sobre todo, el evitar las emisiones de gases contaminantes al medio ambiente como los  $\text{SO}_x$ , los  $\text{NO}_x$ , el  $\text{CO}_2$  o el CO. La desventaja de las pilas que contienen membranas de intercambio protónico es principalmente el mayor coste que tiene su instalación, deficiencia que se puede subsanar investigando nuevas tecnologías y aumentando la producción en masa [5]. Además, la membrana polimérica utilizada como electrolito en este tipo de pilas debe tener unas determinadas características para permitir un buen funcionamiento de la pila que conlleve una mayor eficiencia del proceso.

La membrana, por tanto es un elemento esencial en este tipo de dispositivos electroquímicos. Tanto es así que son numerosos los trabajos de investigación publicados hasta la fecha que se centran fundamentalmente en la síntesis y caracterización de membranas de intercambio iónico, no sólo las que permiten el paso de protones sino también aquellas que favorecen el transporte de aniones como el ión hidróxido [6]. Y en este sentido, cabe destacar, también, la relevancia que presentan las membranas comerciales como el Nafion® que se siguen utilizando en la actualidad como materiales de referencia en este campo y son, precisamente, las membranas utilizadas en este estudio. No obstante, las propiedades de este tipo de materiales se detallarán con mayor profundidad en los siguientes apartados de este trabajo.

## 3.2. Membranas poliméricas como electrolitos

### 3.2.1. Membranas poliméricas como electrolitos

En las PEMFCs el electrolito sólido es una membrana polimérica que tiene tres funciones principales en el dispositivo: (i) permitir el paso a su través de cationes como los protones ya que se trata de membranas conductoras, (ii) separar los gases reactivos y (iii) impedir el paso de los electrones a su través. El papel de la membrana, es por tanto, crucial para el buen funcionamiento de la pila.

Este tipo de membranas conductoras utilizadas como electrolitos en las pilas de combustible tienen otras aplicaciones a nivel industrial. Procesos de electrodiálisis en los que se concentra la sal marina o tiene lugar la desalinización de las aguas utilizan membranas como elemento separador o en los procesos de pervaporación que permiten la deshidratación del disolvente orgánico miscible en agua se utilizan este tipo de materiales. [7]

Las características que deben tener este tipo de membranas para que puedan utilizarse como electrolitos en pilas de combustible pueden resumirse de la forma:

- Alta conductividad protónica que pueda soportar grandes corrientes con las mínimas pérdidas.
- Estabilidad y resistencia mecánica.
- Estabilidad química y electroquímica bajo las condiciones de operación.
- Extremadamente baja permeabilidad al agua, al combustible y al oxígeno para maximizar la eficiencia coulombiana.
- Costes asumibles.

No todos los polímeros utilizados en la síntesis de estos materiales cumplen estas condiciones sino que tienen sus propias limitaciones. Así, algunos de los factores que influyen notablemente en el rendimiento de la membrana en la pila de combustible son la hidratación y el espesor del material polimérico.

**Hidratación:** La conductividad protónica se ve favorecida si la membrana está hidratada. Teniendo cuidado con no sobrepasar el límite en el cual si inundamos el cátodo, se ralentiza la reacción de oxidación, perdiendo eficiencia. Esto se suele dar en el Nafion ®. [8]

**Espesor:** Espesores pequeños conducen a una menor transferencia de agua, lo que mejora el rendimiento. Otra ventaja del menor espesor, es la reducción de costes de fabricación. Y la principal ventaja que tiene una membrana más fina que otra, es la mayor capacidad de hidratación que la primera posee. Claro que un espesor muy bajo también repercute negativamente en otros aspectos como pueden ser la menor durabilidad, la pérdida de resistencia, la disminución de horas de vida y el mayor transvase de combustible que empeora el rendimiento. [9]

Se pueden, también, realizar mejoras del material para favorecer las propiedades del mismo en la pila de combustible. Así, la densidad de carga puede verse favorecida si se modifica la superficie de las membranas con ácido sulfúrico o ácido nítrico. Esto puede reducir el espesor de las membranas y mejorar la conductividad protónica. El uso de membranas más finas permite a la pila de combustible funcionar con porcentajes de humedad relativa más bajos ya que las membranas de menor espesor promueven la retrodifusión y producen un mayor gradiente de agua, es decir, se hidratan mejor.

Las membranas conductoras están formadas por distintos tipos de materiales:

- Ionomeros perfluorados
- Polímeros parcialmente fluorados
- Hidrocarburos no fluorados
- Membranas no fluoradas con cadena principal aromática
- Mezclas ácido-base

En el presente Trabajo de Fin de Grado se han utilizado dos tipos de membranas comerciales (Sintetizadas por la DuPont), Nafion 112 y 115, tal y como detalla en los siguientes apartados de la memoria. Este tipo de membranas presentan alta estabilidad mecánica y térmica y su uso de forma habitual en este tipo de dispositivos electroquímicos las convierte en materiales de referencia.

### 3.2.2. DuPont® y Nafion®

La DuPont fue fundada por Éleuthère Irénée du Pont de Nemours, un inmigrante francés que huía de la revolución francesa de finales del siglo XVIII, en suelo estadounidense, concretamente en Wilmington (Delaware) el 19 de Julio de 1802.

La primigenia actividad de la DuPont® era la producción manufacturera de pólvora, viendo su propietario que esta rama industrial estaba mucho menos desarrollada en EE.UU. que en Europa, por tanto habiendo una cuota de mercado mucho mayor, acertando de pleno en esa decisión, ya que durante la guerra civil de EE.UU. y los años anteriores la compañía creció a un gran ritmo, llegando a suministrar la mitad de la pólvora al ejército de la Unión mediante carromatos como los de la Figura 3.3.



Figura 3.3. Carromato de explosivos DuPont

En la segunda mitad del siglo XIX la DuPont® siguió creciendo a base de comprar pequeñas empresas y de dedicarse a la venta de explosivos como la dinamita.

A principios del siglo XX, la empresa decidió investigar en productos no militares como la celulosa o la laca e invertir en la nueva pero importante industria automovilista americana, comprando acciones de General Motor (GM) y llevándola al liderazgo mundial en el sector gracias a las dos guerras mundiales que acontecieron en ese siglo. Siendo esto interrumpido por la Ley Sherman Antimonopolio que obligó a separar a las dos empresas. Durante este periodo, la DuPont participó en el proyecto Manhattan, responsable de la creación y uso de la bomba atómica, siendo la encargada de la planta de producción de plutonio.

En estos años que comprenden la primera mitad del siglo XX, gran parte de la investigación y desarrollo realizado por la compañía fue a parar al sector de los polímeros, descubriendo el Neopreno ®, el Nylon ®, el Plexiglás ® y el Teflón ® todos ellos grandes productos de éxito en la sociedad [10].

Tras la segunda guerra mundial, la multinacional siguió investigando nuevos materiales como la Lycra ® o el Nomex ®, participando como proveedor en el proyecto Apollo que consiguió poner al hombre en La Luna. También, en la década de los 70, fue la creadora de los CFC junto con General Motors y el mayor productor de ellos para su uso como refrigeradores industriales, causando estos gases un gran deterioro en la capa de ozono. Tras diversas discusiones e investigaciones en el congreso de los EE.UU. La DuPont ® acepta los hechos y su responsabilidad en la destrucción de la capa de ozono y deja de fabricar CFC, creando para ellos sustitutivos para la refrigeración industrial como los HCFC o los HFC.



A día de hoy, DuPont ® es una multinacional con un volumen de ventas en 2006 de 27.421 millones de dólares y con unos beneficios de 3.148 millones producidos por sus 59.000 empleados en todo el mundo que opera en cinco grandes sectores: Electrónica y Comunicaciones; Seguridad y Protección; Agricultura y Nutrición; Materiales de alto rendimiento y Tecnologías textiles y tintes.

En España tiene centros de fabricación y logísticos en varias localizaciones de la geografía peninsular como en Barcelona, Lleida, Madrid, La Rinconada en Sevilla o Valencia, pero el complejo industrial más importante en este país de esta compañía se sitúa en Asturias, en el valle de Tamón, con más de 1200 empleados. [11]

La compañía actualmente se encuentra ante un proceso de fusión con Dow Chemical Company, y en el caso de que finalmente lograran la unificación, daría lugar al mayor grupo químico mundial con una facturación de 93.000 millones de dólares producidos por los 117.000 trabajadores que tendría en más de 100 países alrededor de todo el mundo. [12] [13]

Dónde más desarrollo industrial e investigación se ha dado en el campo de los materiales para membranas conductoras, ha sido en los ionómeros perfluorados, dando productos como el Nafion ® desarrollado por Dupont ®, el Flemion ® producido por Asahi Glass ® o el Aciplex-S ® generado por Asahi Chemical ®. Estos nuevos materiales sacados al mercado en el siglo XX, producidos por grandes compañías y en grandes cantidades para su uso industrial y comercial, son principalmente estructuras perfluoradas con grupos de ácido sulfúrico incrustados en su cadena principal. De todos ellos el Nafion ® se considera superior por su alta conductividad protónica, su estabilidad química y su resistencia mecánica. El problema de los ionómeros

perfluorados es su elevado coste y su necesidad de buena hidratación para su correcto funcionamiento. Por eso, también se sigue investigando en distintos materiales y en la modificación de las perfluorados para la mejora de rendimiento de las pilas.

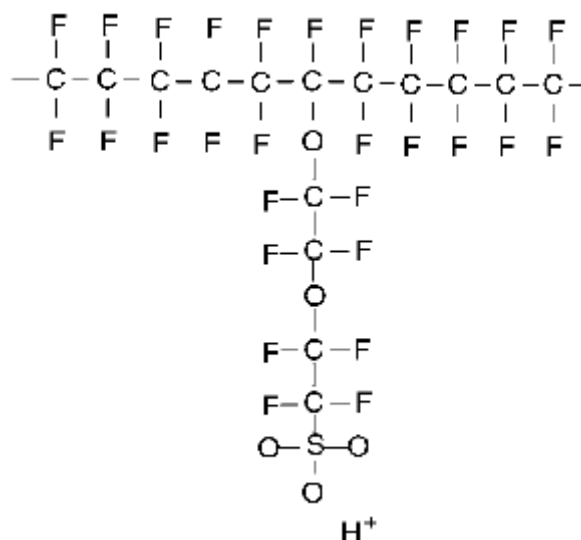


Figura 3.4. Estructura molecular del Nafion

En el presente trabajo se han utilizado membranas de Nafion<sup>®</sup>. El Nafion es un tetrafluoroetileno sulfonado basado en el fluoropolímero-copolímero descubierto por DuPont<sup>®</sup> en la década de 1960. Logrando un gran impacto en la época puesto que fue la primera clase de polímeros sintéticos con propiedades iónicas, los llamados ionómeros [14].

Las propiedades del Nafion<sup>®</sup> vienen dadas principalmente por la estabilidad del Teflon<sup>®</sup> que forma la cadena principal y las incorporaciones que tiene ésta de los grupos de ácidos sulfónicos [15], como muestra la Figura 3.4., ofreciendo el material las siguientes propiedades:



- Alta conductividad de cationes
- Buena resistencia a altas temperaturas
- Baja permeabilidad al agua y al metanol
- Buena conductividad protónica

Estas propiedades hacen que el Nafion ® tenga una gran variedad de aplicaciones en la producción actual, siendo utilizado, además de como membranas en las pilas PEM, en otros dispositivos electroquímicos, en la electrolisis del agua, en tratamientos superficiales de metales, en la recuperación de iones metálicos, secados de gas, para baterías, sensores, células de diálisis de Donnan o la catálisis superácida para la producción de productos químicos [16].

El peso molecular del Nafion ® es incierto debido a las diferencias en el procesamiento, a la morfología final y a que los métodos convencionales para medir el peso molecular de las sustancia como la dispersión de la luz o la cromatografía de exclusión molecular no son efectivos ya que el Nafion ® es insoluble. Sin embargo, existen nuevas formas de estimar el peso molecular, como el peso equivalente, EW (por sus siglas en inglés: Equivalent Weight) [3], que se usa para describir la mayoría de las membranas comerciales. El peso equivalente se define como el peso del Nafion ® por grupo de ácido sulfónico, refiriéndose a su masa molecular.

Otra forma en la que se mide actualmente la mayoría de las resinas de intercambio iónico, es comparando su capacidad de intercambio de iones, IEC (por sus siglas en inglés: Ion Exchange Capacity), que es la inversa del peso equivalente.

$$IEC = \frac{1}{EW}$$

En lo referido al Nafion<sup>®</sup>, el número que lo acompaña para describir que tipo de Nafion<sup>®</sup> es, se descompone en dos términos, el primero, que son sus dos primeros dígitos, indica que es un material con 1100 g de peso equivalente y el segundo, se refiere al espesor, Nafion 112<sup>®</sup> significa espesor 0,002" (50  $\mu\text{m}$ ) o Nafion 117<sup>®</sup> quiere decir espesor 0,007" (180  $\mu\text{m}$ ).

Existen dos principales áreas de investigación actualmente abiertas de interés que se están dando en el Nafion<sup>®</sup>, son el fenómeno del transporte dentro del material y las modificaciones a la membrana para aumentar su rendimiento y su retención de agua, es decir su hidratación.

En el trabajo de Gieke y Hsu<sup>[17]</sup> los autores relacionan los datos logrados experimentalmente con la forma geométrica del Nafion<sup>®</sup>. Exponen la relación que existe entre el hinchamiento debido a la absorción de agua y su efecto sobre la permeabilidad al agua de la membrana. Está ampliamente aceptado que las membranas poliméricas tienen forma de estructura micelar invertida, en la que los sitios de intercambio de iones se separan de la cadena principal fluorocarbonatada, formando así los poros, que están conectados por estrechos canales. Llamando a este modelo, red de Cluster.

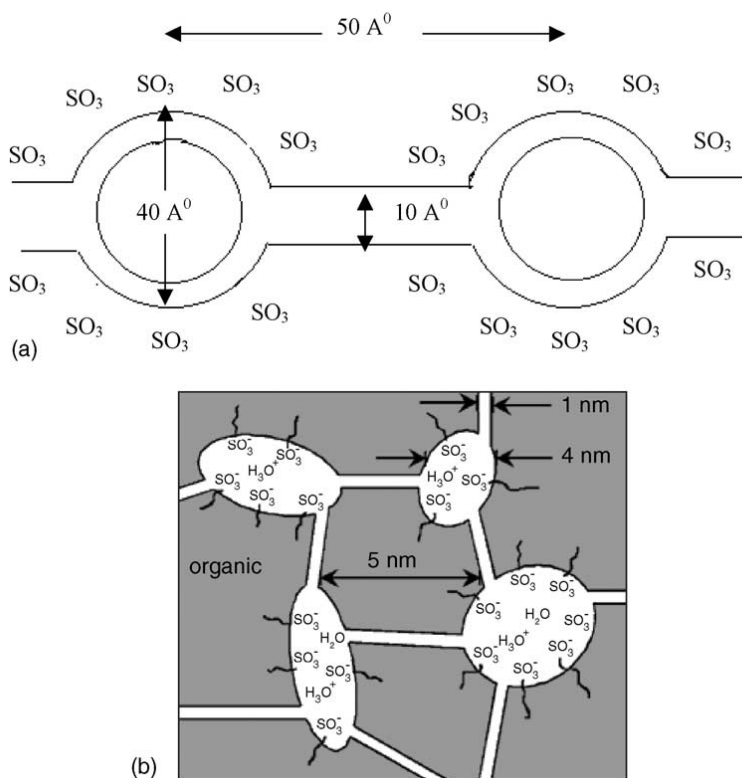


Figura 3.5. a) Fenómeno de transporte en las membranas de Nafion b) Vista esquemática del modelo de red de Cluster

Cuando la membrana está seca, como podemos observar en la Figura 3.5. los racimos tienen una media de  $1,8 \text{ nm}$  de radio y contienen unos 26 grupos sulfónicos,  $\text{SO}_3^-$ , pero una vez hidratados e hinchados el diámetro aumenta a unos  $4 \text{ nm}$  y el número de grupos de  $\text{SO}_3^-$  se eleva hasta los 70 aproximadamente, también se observa que los canales se ensanchan a  $1 \text{ nm}$ , acumulándose unas 1000 moléculas de agua aproximadamente en cada poro. Según esta teoría, hay una cantidad crítica de agua disponible en las membranas, bajo la cual el transporte de iones es extremadamente difícil.

### 3.2. Medidas de conductividad: Mecanismos de conducción

Es imprescindible que una membrana de intercambio protónico cumpla su función de la mejor forma posible, y como ya se ha comentado en apartados anteriores de la memoria, dos de los factores que más incidencia tienen en el rendimiento de una membrana son su espesor y su hidratación, con las limitaciones ya descritas anteriormente. Estas características influyen de forma notoria en la conductividad protónica, una de las propiedades que más se buscan y se evalúan cuando hablamos de membranas de intercambio, ya que es esencial para conseguir una alta densidad de corriente y minimizar las pérdidas resistivas debida a la resistencia iónica de la membrana.

Existen dos modelos a nivel molecular que explican el transporte protónico en materiales poliméricos: Mecanismo Vehicular y Mecanismo Grotthuss.

El mecanismo vehicular se sostiene en la difusión, por medio de la membrana, del protón junto a las moléculas de agua, formando moléculas de  $\text{H}_3\text{O}^+$  o de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , que atraviesan la membrana a través de los espacios libres que dejan las cadenas poliméricas, tal y como se muestra en la Figura 3.6.

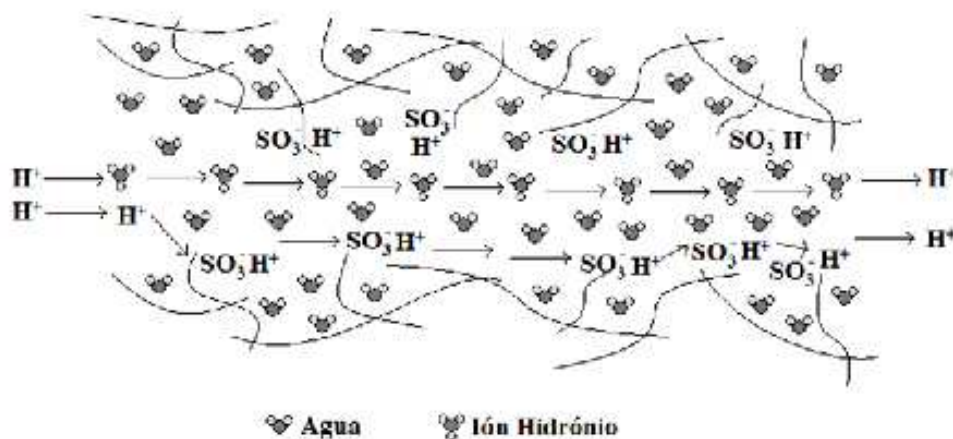


Figura 3.6. Vista esquemática mecanismo vehicular

El otro mecanismo explicativo del transporte protónico es el mecanismo Grotthuss, este se fundamenta en la repetición de pequeños saltos de los protones de un lugar iónico hidrolizado ( $\text{SO}_3\text{H}_3\text{O}^+$ ) a otro por medio de la cadena carbonada, con lo que atravesarían la membrana (Figura 3.7.).

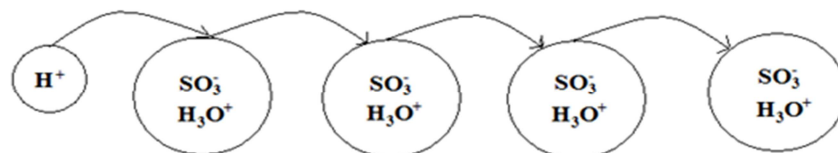


Figura 3.7. Vista esquemática mecanismo Grotthuss

## 4. Parte experimental

### 4.1. Reactivos

#### 4.1.1. Nafion® 112/115

Las membranas de Nafion® utilizadas en las diferentes celdas de conductividad se adquirieron en Ion Power.

Se utilizaron dos tipos de membranas, el Nafion 112 y 115. La diferencia principal entre ambos materiales es el espesor de las membranas. El Nafion 112 tiene un espesor de 51  $\mu\text{m}$  (peso molecular 100 g/m<sup>2</sup>) y el 115 de 127  $\mu\text{m}$  (peso molecular 250 g/m<sup>2</sup>).

Para activar la superficie de las membranas se trataron con peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico tal y como se describe a continuación. La superficie de membrana tratada fue de 10x10 cm<sup>2</sup> para cada tipo de Nafion®. Se colocaron las membranas en una mezcla 33/67 (%vol) de peróxido de hidrógeno y agua destilada y se mantuvo en ebullición durante 90 min. Transcurrido este tiempo se dejaron en ebullición con agua destilada únicamente durante una hora más. Transcurrido este tiempo se trataron con una disolución de ácido sulfúrico al 10 % (vol) y se mantuvo dicha disolución en ebullición durante una hora. Al terminar esta etapa, se lava con agua destilada y la membrana se mantiene en este medio hasta su utilización.

Una vez tratadas las membranas de Nafion®, se cortaron en círculos de diferente diámetro para las distintas celdas de conductividad. El diámetro ( $\varnothing$ ) de las diferentes membranas utilizadas fue de 8, 12, 16, 20, 24 y 26 mm. En cada celda de medida se utilizaron un tipo u otro de membrana, tal y como se detallará en los apartados posteriores.

El corte se efectuó con un instrumento llamado sacabocados, que dispone de boquillas de varios diámetros que realizan el corte en la lámina de Nafion para sacar la membrana con un golpe seco de martillo en la cabeza del dispositivo, quedando de esta manera unas membranas totalmente circulares con un borde fino y sin apenas rebaba, como se muestra en la Figura 4.1.

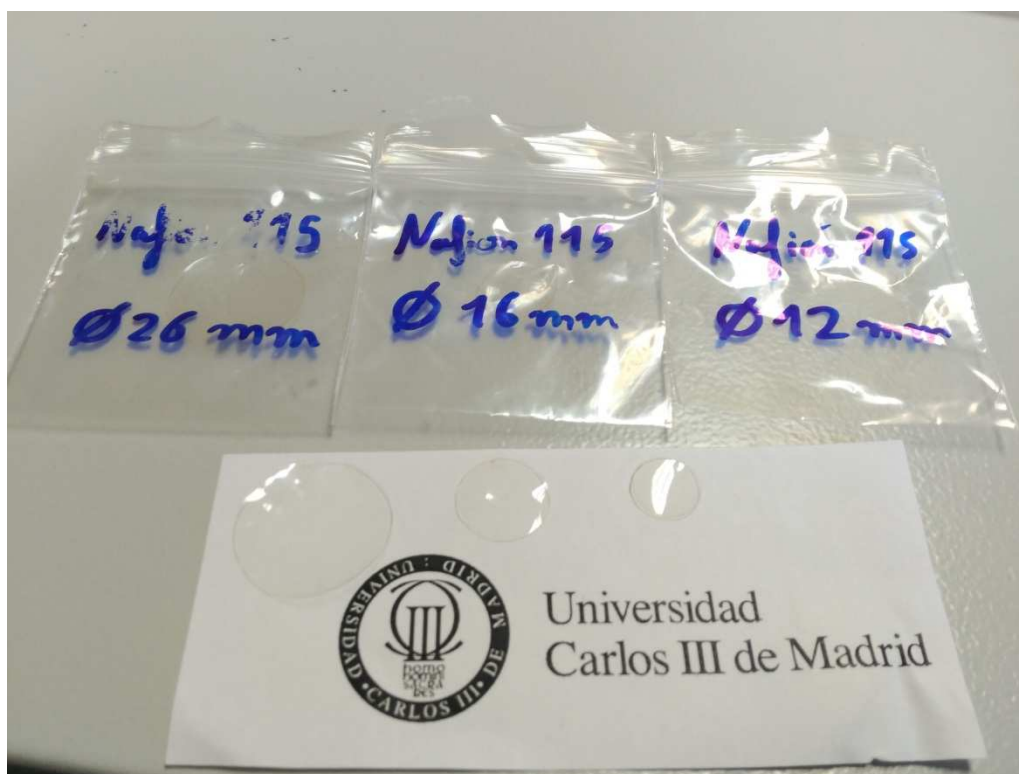


Figura 4.1. Membranas de Nafion<sup>®</sup> para las celdas de conductividad

## 4.2. Equipos

### 4.2.1. Analizador de impedancia Solartron 1260

El analizador de impedancia Solartron 1260 es un equipo utilizado para el estudio de propiedades eléctricas de una amplia variedad de materiales. La técnica que utiliza es el análisis de la respuesta eléctrica de un material sujeto a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. [18]

Es un instrumento muy preciso, que alcanza cotas de precisión del 99,9 %, con un rango de frecuencias entre 10  $\mu$ Hz hasta 32 MHz. Consta con una resolución de frecuencias de 1 en 65 millones (0,015 ppm) y una resolución de 0,001 dB. También puede llegar a medir impedancias a partir de 100 m $\Omega$ .

El sistema se encuentra automatizado con un puerto de salida GPIB hacia el ordenador, a través del software Z-Plot se puede comandar y programar los parámetros para las diferentes pruebas a realizar y mediante el programa Z-View se observa, mide y analiza las diferentes respuestas de las mediciones de la que se extraen las características eléctricas de los materiales sujetos a las pruebas realizadas.

El equipo es de Solartron Analytical (Farnborough, Hampshire, Reino Unido).

En la Figura 4.2. podemos observar el analizador de impedancias.



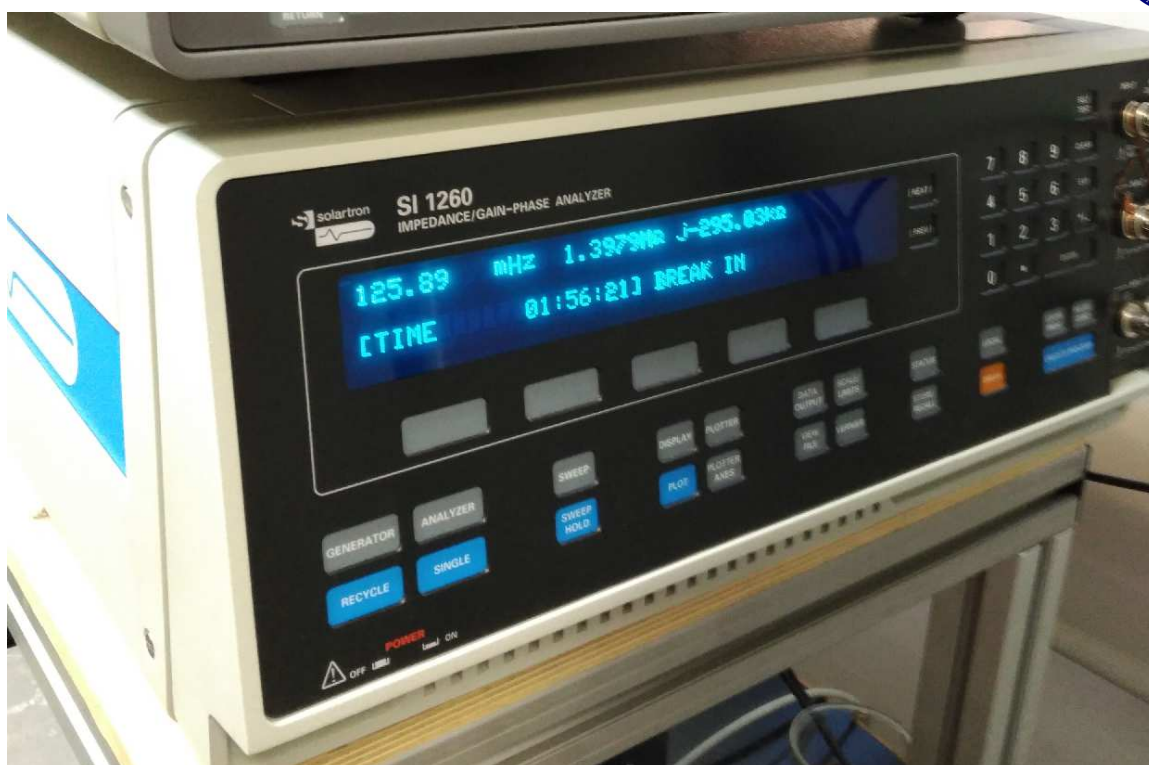


Figura 4.2. Solartron 1260

En la Tabla 4.1 se muestran las especificaciones del analizador:

Tabla 4.1. Tabla especificaciones técnicas Solartron 1260A

Generator	Voltage	Current mode
ac Amplitude ≤10MHz >10MHz	0 to 3V rms 0 to 1V rms	0 to 60mA rms 0 to 20mA rms
Maximum ac resolution	5mV	100μA
dc bias range	±40.95V	±100mA
Maximum dc resolution	10mV	200μA
Frequency	range:10μHz to 32MHz, max resolution: 10μHz frequency (log or lin) ac/dc voltage, ac/dc current	
Sweep types	frequency (log or lin) ac/dc voltage, ac/dc current	
Maximum voltage	hi to lo: ±46v peak, lo to ground: ±0.4V peak	
Maximum current	±100mA peak	
Impedance	lo to ground: 100kΩ, <10nF	
Connection	single BNC, floating shield	
Output disable	contact closure or TTL logic 0	

Input System	Voltage (2x)	Current
3 independent analyzers operating in parallel		
Ranges	30mV, 300mv, 3V	6μA, 60μA, 600μA, 6mA, 60mA
Maximum resolution	1μV	200pA
Full Scale Peak	±5V	±100mA
Inputs projected to	±46V	±250mA
Connections	single/differential BNC	single BNC
Shields	floating/grounded	-
Coupling	dc or ac (-3dB at 1Hz)	dc or ac (-3dB at Hz)
<b>Input impedance</b>		
Hi to shield	1Mohm, <35pF	≥600μA range, 1Ω
Shield to ground	10kohm, 330pf	<600μA range, 50Ω
<b>Limits of error</b>		
Ambient temperature 20±10°C, integration time >200ms. Data valid for one year after calibration.		
<b>Results</b>		
Variable	frequency, ac amplitude, dc bias	
Measured parameters	voltage gain, phase, real, imaginary, Z, R, X, Y, G, B, V, I group delay, C, L, Q, D	
Power supply	90 to 126v, 198 to 252v, 48 to 65Hz	
Power consumption	230VA	
Dimensions (w x h x d)	432mm x 176mm x 573mm (17in x 6.93in x 22.56in)	
Weight	18kg (40lbs)	
Operating temp. rate	0 to 50°C (32 to 122°F)	
<b>Limit of error</b> Gain-phase measurments	Applies to all ranges at >10% full scale	

#### 4.2.2. Interfaz electroquímica Solartron 1287

El modelo 1287 de Solartron Analytical (Figura 4.3.) es una interfaz electroquímica de alta precisión, con un gran ancho de banda potenciostato/galvanostato que puede realizar pruebas tanto en corriente alterna como en continua. Consta de dos voltímetros digitales que proporcionan simultáneamente tensión y mediciones de corriente. El intervalo de medida comienza en 1  $\mu\text{V}$  para los electrodos de referencia y en 1 pA en los electrodos de trabajo, esto hace que sea útil en los niveles de señal de valores bajos y que la precisión sea alta.



Figura 4.3. Solartron 1287

En la Tabla 4.2 se muestran las especificaciones de la interfaz:

Tabla 4.2. Tabla especificaciones técnicas Solartron 1287A

Measurement Configuration	
Cell connectors	2-, 3- or 4-terminal, all floating
Working electrode	current measurement resistor ( $R_s$ ) range: 0.1 $\Omega$ to 1M $\Omega$
Full scale current ranges	2A to 200nA
Limit of error:	0.10% $\pm$ 0.05% of range
Counter Electrode	Output voltage, wrt LO: $> \pm 30V$
Current, subject to thermal protection limits	2A
Slew rate potentiostatic control	$> 10V/\mu s$
Reference Electrodes	
Input impedance:	10 G $\Omega$
Input capacitance:	50 pF
Input current:	1 nA
Limit of error:	0.1% $\pm$ 100 $\mu V$
Rejection:	$f < 10$ kHz: 75dB, $f < 1$ MHz: 40 dB
Measurement Configuration	
dc polarization	voltage range: $\pm 14.5V$ limits of error: $V < 3.2V$ : 0.2% $\pm$ 200 $\mu V$ $V > 3.2V$ : 0.2% $\pm$ 2mV max. resolution: 100 $\mu V$ Current range: $\pm 2A$ limit of error: 0.2% $\pm$ 0.1% of range max. resolution: 100pA
dc sweep: analog ramp	ramp rate (voltage): 6mV/min to 6000V/min segment duration: 10ms to $10^5s$
dc sweep: stepped ramp	step height: 5 $\mu V$ /5pA to 29V/4A step duration: 10ms to $10^5s$
ac input	voltage range: $\pm 10V$ , gain: $\times 1$ , $\times 0.01$ , impedance: 10k $\Omega$
Control Loop Bandwidth	100 $\Omega$ resistive load, unity gain potentiostatic mode, type C stability: $> MHz$ galvanostatic mode, type B stability: $> 100kHz$
Digital meters	
Resolution	3 $1/2$ , 4 $1/2$ , 5 $1/2$ digits
Maximum resolution	1 $\mu V$ /1pA
Bias Rejection	
Voltage	Range: $\pm 14.5 V$ limit of error: 0.2% $\pm$ 10 mV resolution: 5mV
Current	ranges (full scale): 200nA to 2A limit of error: 0.2% $\pm$ 1% of range resolution: 1% of range
Power Supply	90 to 110V, 108 ti 132v, 198 to 242V, 216 to 264V, 48Hz to 65Hz
Power consumption	150VA
Dimensions (w x h x d)	432mm x 108mm x 472mm (17in x 4.25in x 18.5in)
Weight	11kg (24lb)
Operationg temp. range	0 to 50 $^{\circ}C$ (32 to 122 $^{\circ}F$ )

### 4.2.3. Cámara climática Binder KMF 115

La cámara climática utilizada en este trabajo para controlar la temperatura y la humedad relativa de las muestras en la celda de medida es la cámara Binder KMF 115. Sus características nos permiten realizar pruebas en un intervalo de temperatura desde  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y de humedad relativa entre el 10% y el 98%.

Está fabricada en acero inoxidable y el controlador que lleva instalado es muy intuitivo para programar fácilmente las condiciones de temperatura y humedad relativa que necesitamos para llevar a cabo las medidas. La Figura 4.4. muestra los intervalos de temperatura y humedad relativa adecuados, según la información del fabricante, para el control de estas variables y llevar a cabo las medidas en la cámara.

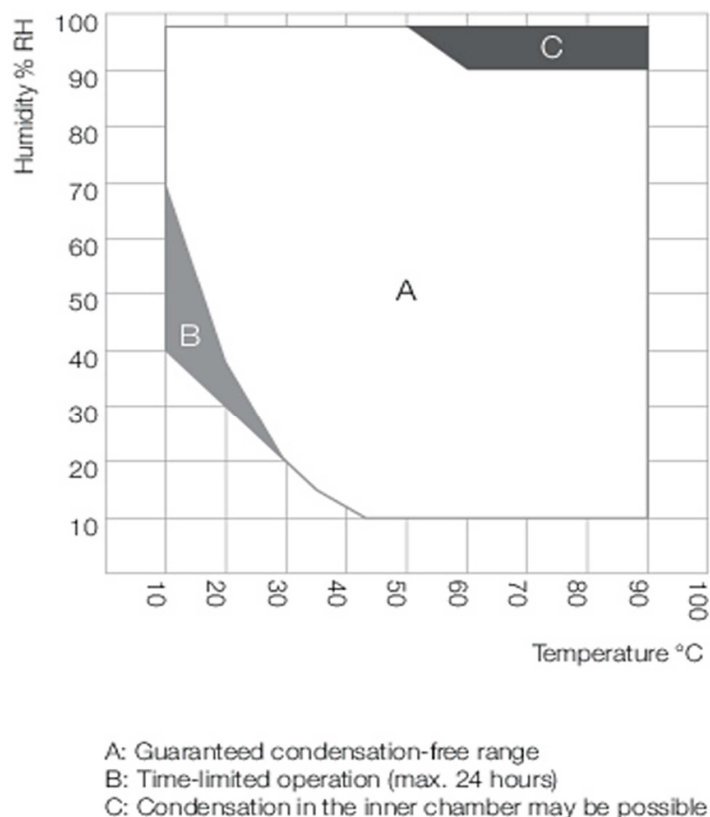


Figura 4.4. Intervalo de humedad relativa y temperatura óptimos según datos del fabricante



En la figura 4.5. se muestra una fotografía de la cámara climática utilizada.



Figura 4.5. Cámara climática Binder

#### 4.2.4. Celdas de conductividad

Para realizar las medidas de conductividad de las membranas poliméricas, se utilizan diferentes celdas de conductividad. El diseño de la celda es fundamental para el control de parámetros como la temperatura o la humedad relativa, entre otros, que influyen de manera notable en el valor de la conductividad iónica de la membrana. Por esta razón en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales donde se ha realizado el presente Trabajo de Fin de Grado, han diseñado cuatro modelos distintos de celdas de conductividad, detallados a continuación, y son los que se utilizan en este trabajo.

##### 4.2.4.1. Celda de conductividad Casera I

Esta celda de conductividad consta de dos discos de plástico situados uno frente a otro mostrándose su superficie mayor, unidos por dos varillas roscadas con tuercas y arandelas que nos permiten acercar o alejar los discos. En el centro de cada disco sale una varilla roscada hacia fuera para conectar los electrodos y hacia dentro, en contacto con la varilla roscada para que circule la corriente, se sitúa un cilindro de cobre de diámetro 10 mm que actúa como borne. Los extremos de estos cilindros están próximos entre sí. La membrana se sitúa entre los cilindros, procurando que se logre buen contacto entre cilindro, membrana y cilindro con la ayuda de las tuercas de ajuste.

En la Figura 4.6. se muestra una fotografía de la celda de conductividad Casera I.



Figura 4.6. Imagen de la celda de conductividad Casera I

Con este tipo de celdas se consigue un buen contacto físico entre membrana y borne y no hay interferencia del electrolito, simplemente porque no existe medio intermedio para que la corriente pase por la membrana.

El problema observado en este tipo de celdas está asociado con la deshidratación que sufre la membrana al no disponer de ningún medio que le sirva de aporte continuo de humedad. Este hecho conduce a una pérdida drástica de la conductividad iónica del polímero que debe corregirse. Por esa razón resulta necesario el uso de la cámara climática que permite alcanzar elevados porcentajes de humedad relativa.



La medida de la conductividad iónica lleva asociada un factor de corrección que depende de la superficie del electrodo en contacto con la membrana y del espesor de ésta según la ecuación:

$$Fc = \frac{Ac}{e}$$

Donde  $A_c$  es el área de contacto entre la membrana y la celdilla  
Y  $e$  es el espesor de la membrana

Por tanto existe un factor de corrección para cada celdilla y para cada Nafion<sup>®</sup> usado en las mediciones ya que la diferencias entre el Nafion<sup>®</sup> 112 y 115 es su espesor.

Quedando el factor de corrección para la celda casera I y Nafion<sup>®</sup> 112:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{\pi * 0,25^2 \text{ cm}^2}{62 * 10^{-4} \text{ cm}} = 31,67$$

Y para el y Nafion<sup>®</sup> 115:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{\pi * 0,25^2 \text{ cm}^2}{140 * 10^{-4} \text{ cm}} = 14.02$$

#### 4.2.4.2. Celda de conductividad Casera II

Al igual que la celda de conductividad tipo I, esta celda se compone de dos discos de plástico enfrentados en su superficie más extensa, unidos por dos varillas roscadas con tuercas y arandelas que permiten a los discos alejarse o acercarse según la necesidad del usuario. De estos discos, como en el caso anterior, salen 2 cilindros metálicos hacia dentro de 10 mm de diámetro que sus finales están próximos entre sí, espacio suficiente para maniobrar y situar la membrana objeto de estudio.

En la Figura 4.7. se muestra una fotografía de la celda de conductividad Casera II.

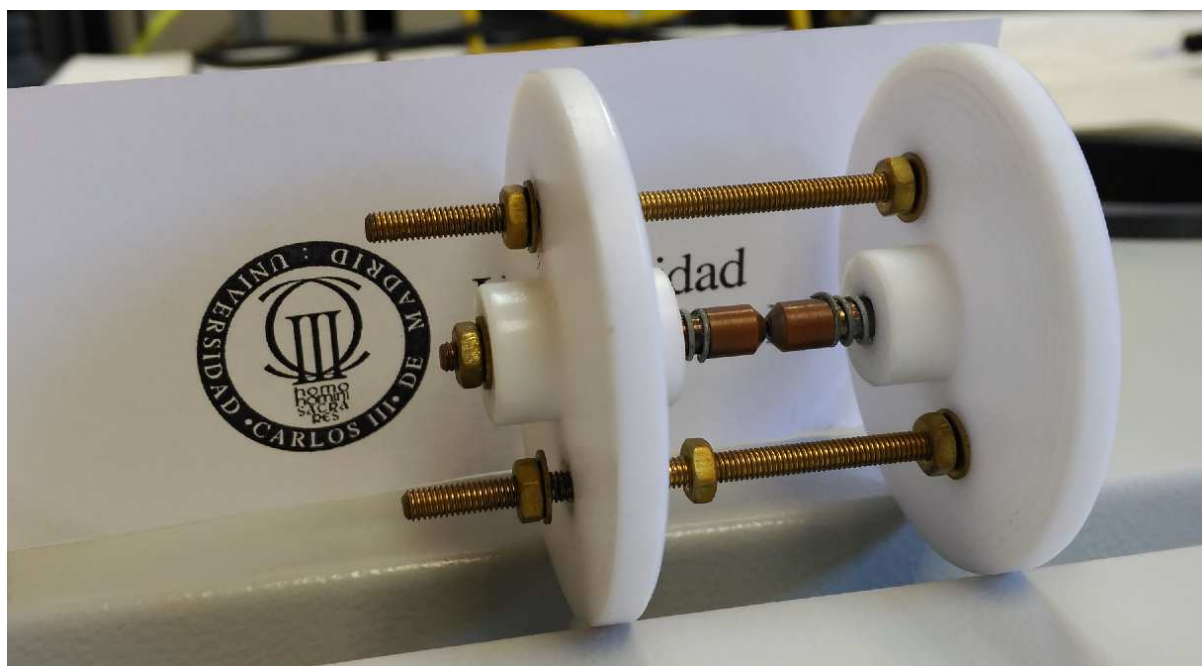


Figura 4.7. Imagen de la celda de conductividad Casera II

La diferencia con la celda casera anterior es que en ésta, sólo uno de los discos de plástico que la forman tiene conexiones para los electrodos de medida. Pasando el impulso eléctrico 2 veces por los cilindros de cobre donde se sitúa la membrana.

El factor de corrección que se aplica en esta celda de conductividad se muestra a continuación para el Nafion<sup>®</sup> 112:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{\pi * 0,05^2 cm^2}{62 * 10^{-4} cm} = 1,27$$

Y para el Nafion<sup>®</sup> 115:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{\pi * 0,05^2 cm^2}{140 * 10^{-4} cm} = 0,56$$

#### 4.2.4.3. Celda de conductividad Vasos Comunicantes

El diseño de esta celda de conductividad es diferente a los dos modelos anteriores ya que se trata de una celda tipo vasos comunicantes. En esta celda, la membrana polimérica se encuentra sumergida en una disolución de electrolito. Como las membranas estudiadas en este trabajo, Nafion<sup>®</sup> 112 y 115 son membranas de intercambio protónico, el electrolito utilizado es una disolución de ácido clorhídrico.

En la Figura 4.8. se muestra una fotografía de la celda de conductividad.



Figura 4.8. Imagen de la celda de conductividad Vasos Comunicantes

Tal y como se observa en la Figura 4.8. esta celda está formada por dos prismas rectangulares de metacrilato con un vaciado en una de sus caras más extensas formando un vaso, el vaciado gira 90° y continua en forma cilíndrica hasta atravesar una de las dos caras con menor área del prisma rectangular, los dos prismas se enfrentan entre sí por la cara menor que contiene el orificio, lugar donde se sitúa la membrana que se va a medir y dónde se encuentran unas pequeñas juntas circulares de plástico para su mejor ajuste. Los dos prismas se unen entre sí mediante cuatro varillas roscadas pasantes longitudinalmente que disponen de arandelas y tuercas palomillas para el apriete y la fijación.

El factor de corrección que se da cuando se usa el Nafion<sup>®</sup> 112 en esta celda de conductividad es:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{\pi * 1,1^2 cm^2}{62 * 10^{-4} cm} = 613,12$$

Y cuando se usa el Nafion<sup>®</sup> 115:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{\pi * 1,1^2 cm^2}{140 * 10^{-4} cm} = 271,52$$

#### 4.2.4.3. Celda de conductividad Casera III

Este tipo de celda está formada por dos cuadrados de plástico con un orificio también cuadrado en el centro de cada uno enfrentados entre sí, uno de los cuales, está atravesado por dos hilos de platino que sobresalen de la superficie de los cuadrados y sirven también de bornes para conectar mediante cocodrilos al equipo de medición de impedancia.

En la Figura 4.9. se muestra una fotografía de la celda de conductividad.



Figura 4.9. Imagen de la celda de conductividad Casera III

La membrana polimérica se coloca entre las dos superficies de plástico siendo necesario que haga buen contacto con los hilos de platino y procurando que la mayor superficie posible de la membrana se sitúe en la parte donde están los orificios cuadrados de cada una de las superficies. El ajuste se efectúa mediante cuatro pequeños tornillos situados uno en cada esquina de la celda cuadrada.

Con este tipo de celda de conductividad se puede asegurar una buena hidratación de la membrana ya que, al quedar expuesta al aire que la rodea su hidratación debería estar favorecida.

El factor de corrección que se aplica en esta celda de conductividad se muestra a continuación para el Nafion<sup>®</sup> 112:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{1^2 \text{ cm}^2}{62 * 10^{-4} \text{ cm}} = 161,3$$

Y para el Nafion<sup>®</sup> 115:

$$Fc = \frac{Ac}{e} = \frac{1^2 \text{ cm}^2}{140 * 10^{-4} \text{ cm}} = 71,4$$

## 5. Resultados y discusión

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos con cada una de las celdas de conductividad estudiadas al variar las condiciones experimentales.

### 5.1. Celda Casera I

La metodología que se ha seguido con esta celda para el proceso de medición es simple, previa hidratación de la membrana en agua destilada, en un principio se fija la temperatura a 30 °C y se aumenta la humedad relativa hasta un valor del 85 % para ver cómo se modifican las propiedades electroquímicas de la membrana con esta variación. Una vez finalizado este estudio se retira la membrana y se introduce en agua destilada para rehidratarla y repetir el proceso, esta vez, fijando la humedad relativa y elevando progresivamente la temperatura hasta los 80 °C en la cámara climática.

Como este tipo de celda permite que las membranas estudiadas sean de diferentes tamaños, también se ha querido observar cómo incide en los resultados la variación del área de la membrana, por eso se ha repetido cada medición con membranas de diámetro (Ø) 12, 16 y 24 mm.

De forma análoga, se realizan las medidas con el otro tipo de Nafion<sup>®</sup> estudiado. En un primer lugar se usó Nafion<sup>®</sup> 112 y los resultados se compararon posteriormente con los obtenidos con el Nafion<sup>®</sup> 115.



### 5.1.1. Celda Casera I con membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 de Ø 12 mm

Resultados obtenidos a una temperatura de 30 °C.

En la tabla 5.1. se muestran los valores de conductividad obtenidos a una temperatura de 30 °C obtenidos a partir de valores de admitancia a dos frecuencias diferentes ( $10^2$  y  $10^4$  Hz).

Tabla 5.1. Valores de conductividad (S/cm) a 30°C y a distintas frecuencias (N112 Ø12)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$5,62 \cdot 10^{-6}$	0,00018
	50	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,377 \cdot 10^{-5}$
	70	$3,74 \cdot 10^{-7}$	$1,028 \cdot 10^{-5}$
	85	$6,67 \cdot 10^{-7}$	$1,0406 \cdot 10^{-5}$

En las figuras 5.1. y 5.2. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y la representación de Nyquist obtenidos en las condiciones experimentales indicadas.

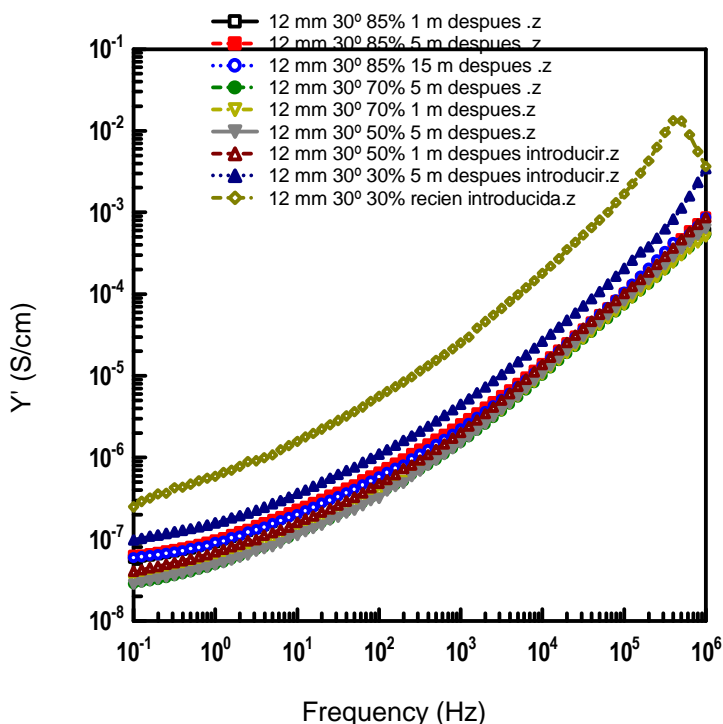


Figura 5.1. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N112 Ø12 Fijada T CI)

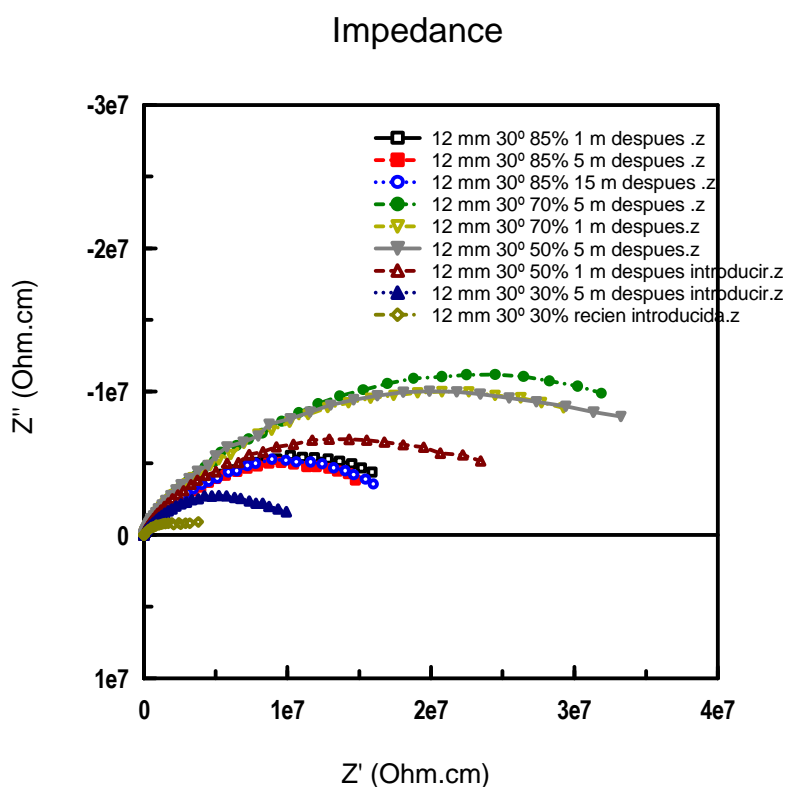


Figura 5.2. Representación de Nyquist (N112 Ø12 Fijada T CI)

Resultados obtenidos a una humedad relativa del 85%.

En la tabla 5.2. se muestran los valores de conductividad para un valor de humedad relativa del 85 %.

Tabla 5.2. Valores de conductividad (S/cm) a una humedad relativa del 85% a distintas frecuencias (N112 Ø12 CI)

HR=85%	T / °C	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$2,18 \cdot 10^{-5}$	0,00028
	40	$2,77 \cdot 10^{-5}$	0,00035
	50	$4,05 \cdot 10^{-5}$	0,00045
	60	$5,68 \cdot 10^{-5}$	0,00060
	70	$7,56 \cdot 10^{-5}$	0,00083
	80	$9,42 \cdot 10^{-5}$	0,00110

En las figuras 5.3. y 5.4. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y de Nyquist en las condiciones experimentales indicadas.

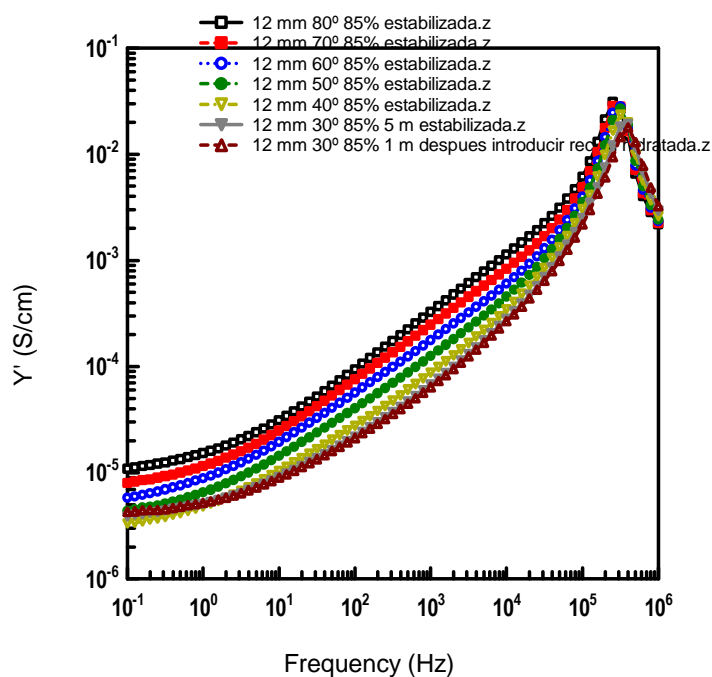


Figura 5.3. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N112 Ø12 Fijada HR CI)

### Impedance

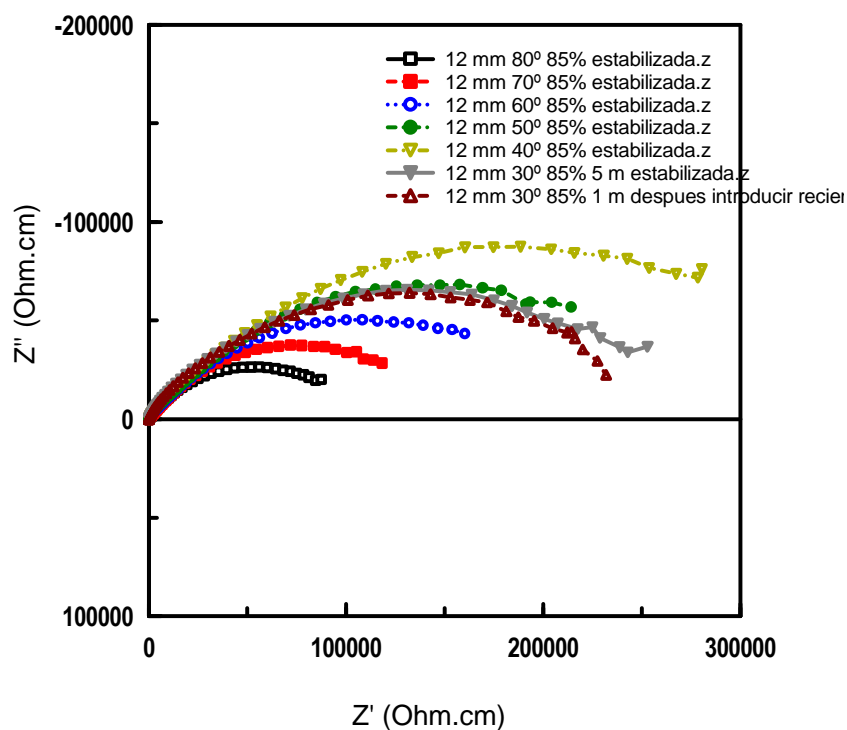


Figura 5.4. Representación de Nyquist (N112 Ø12 Fijada HR CI)

### 5.1.2. Celda Casera I con membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 de Ø 16 mm

#### Resultados a una temperatura de 30 °C:

En la tabla 5.3. están reflejados los valores de conductividad fijando la temperatura a 30°C.

Tabla 5.3. Valores de conductividad (S/cm) a una temperatura de 30 °C y a distintas frecuencias (N112 Ø16 CI)

<b>T= 30°C</b>	<b>HR %</b>	<b><math>f = 10^2</math> Hz</b>	<b><math>f = 10^4</math></b>
	30	$2,267 \cdot 10^{-5}$	0,00070
	50	$4,986 \cdot 10^{-7}$	$1,546 \cdot 10^{-5}$
	70	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$1,067 \cdot 10^{-5}$
	85	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,307 \cdot 10^{-5}$

#### Resultados a una humedad relativa del 85%:

En la tabla 5.4. se recogen los valores de conductividad fijando la humedad relativa al 85% a varias frecuencias.

Tabla 5.4. Valores de conductividad (S/cm) a una humedad relativa del 85% a distintas frecuencias (N112 Ø16 CI)

<b>HR=85%</b>	<b>T / °C</b>	<b><math>f = 10^2</math> Hz</b>	<b><math>f = 10^4</math></b>
	30	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,000398
	40	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,000513
	50	$2,59 \cdot 10^{-5}$	0,000597
	60	$4,64 \cdot 10^{-5}$	0,000676
	70	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-5}$
	80	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,000102

### 5.1.3. Celda Casera I con membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 de Ø 24 mm

#### Resultados a una temperatura de 30 °C:

En la tabla 5.5. se muestran los valores de conductividad fijando la temperatura en 30 °C.

Tabla 5.5. Valores de conductividad (S/cm) a una Temperatura de 30°C a distintas frecuencias (N112 Ø24 CI)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,000214
	50	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$2,798 \cdot 10^{-5}$
	70	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,505 \cdot 10^{-5}$
	85	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$

#### Resultados para una humedad relativa del 85%:

En la tabla 5.6. se recogen los valores de conductividad fijando la humedad relativa en 85 % a varias frecuencias.

Tabla 5.6. Valores de conductividad (S/cm) para una humedad relativa del 85% a distintas frecuencias (N112 Ø24 CI)

HR=85%	T / °C	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$2,23 \cdot 10^{-5}$	0,000387
	40	$2,58 \cdot 10^{-5}$	0,000300
	50	$4,42 \cdot 10^{-5}$	0,000440
	60	$6,9 \cdot 10^{-5}$	0,000637
	70	0,000106	0,001000
	80	0,000139	0,001400

#### 5.1.4. Celda Casera I con membrana de Nafion<sup>®</sup> 115 de Ø 12 mm

##### Resultados a una temperatura de 30 °C:

En la tabla 5.7. están recogidos los valores de conductividad fijando la temperatura en 30 °C a varias frecuencias.

Tabla 5.7. Valores de conductividad (S/cm) a una temperatura 30 °C a distintas frecuencias (N115 Ø12 CI)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	0,000101	0,001956
	50	$3,024 \cdot 10^{-5}$	0,000558
	70	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,000219
	85	$5,83 \cdot 10^{-6}$	0,000134

En las figuras 5.5. y 5.6. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y de Nyquist en las condiciones experimentales indicadas.

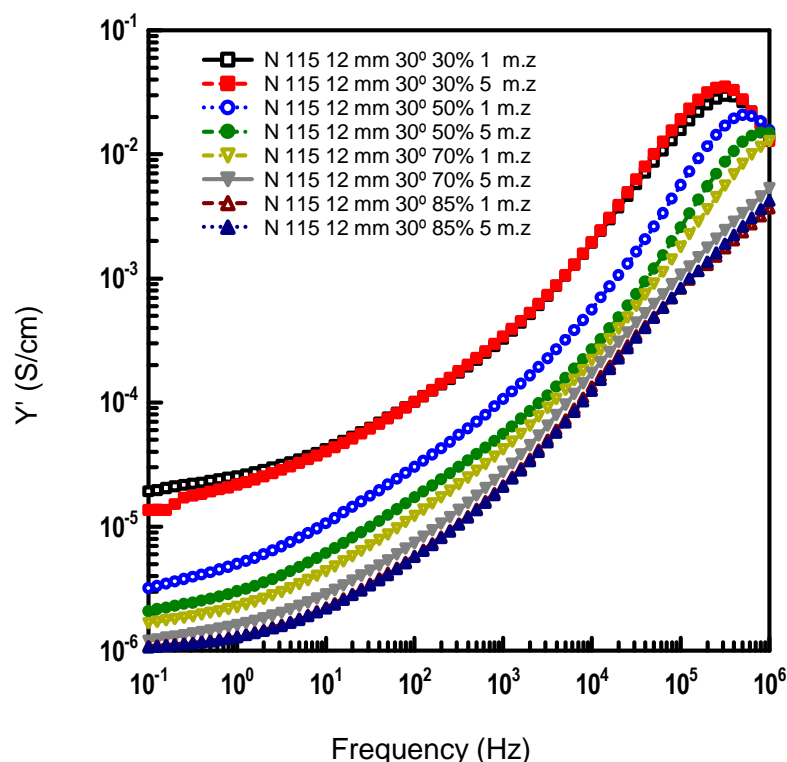


Figura 5.5. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N115 Ø12 Fijada T CI)

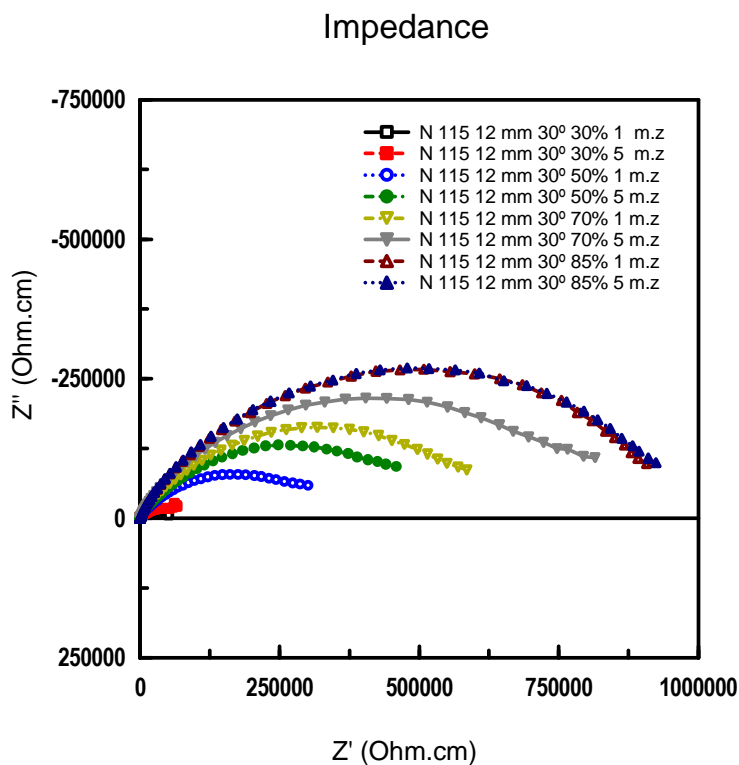


Figura 5.6. Representación de Nyquist (N115 Ø12 Fijada T CI)

### Resultados para una humedad relativa del 85%:

En la tabla 5.8. están reflejados los valores de conductividad fijando la humedad relativa en 85 % a varias frecuencias.

Tabla 5.8. Valores de conductividad (S/cm) para una humedad relativa del 85% a distintas frecuencias (N115 Ø12 CI)

HR=85%	T / °C	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$7,523 \cdot 10^{-5}$	0,001437
	40	$7,0477 \cdot 10^{-5}$	0,001114
	50	0,0001025	0,0015306
	60	0,0001400	0,0019430
	70	0,0001760	0,0023050
	80	0,0002220	0,0027660

En las figuras 5.7. y 5.8. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y de Nyquist en las condiciones experimentales mostradas.

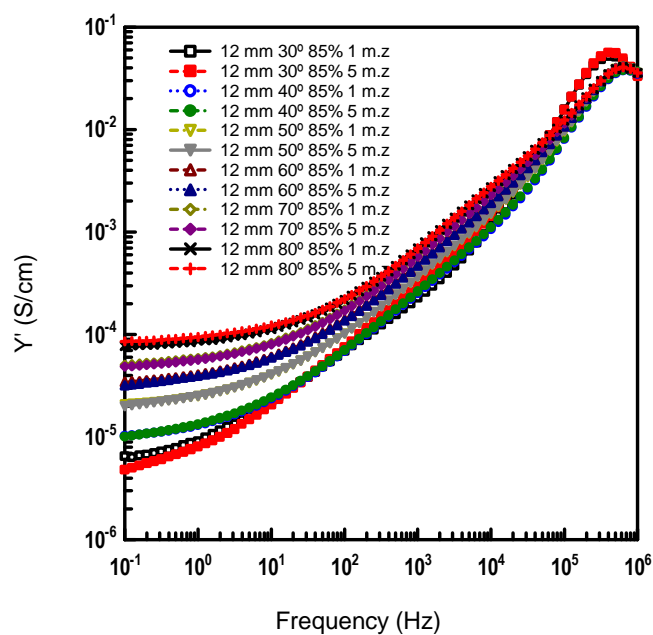


Figura 5.7. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N115 Ø12 Fijada HR CI)

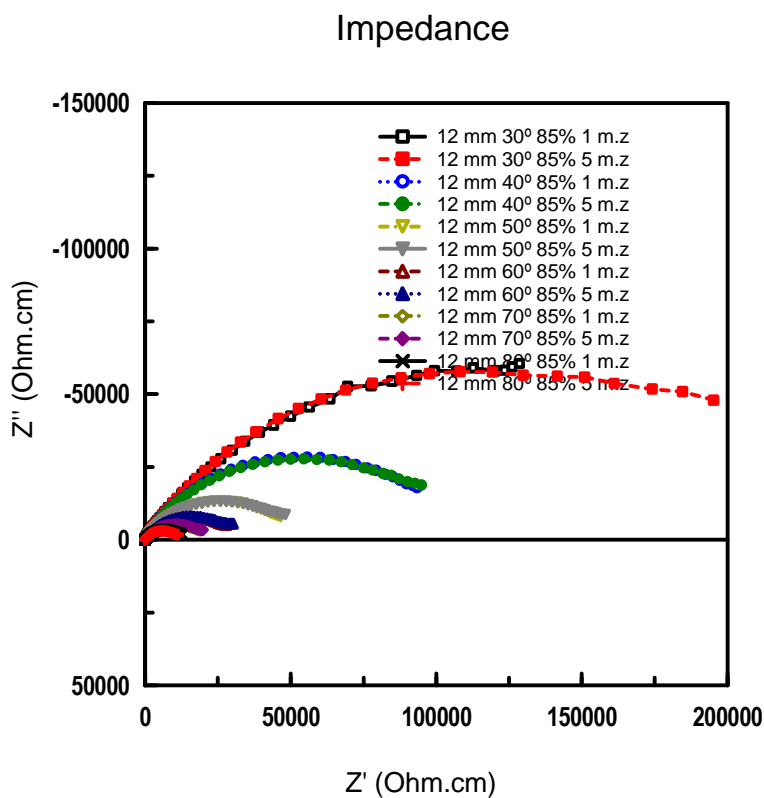


Figura 5.8. Representación de Nyquist (N115 Ø12 Fijada HR CI)



### 5.1.5. Celda Casera I con membrana de Nafion<sup>®</sup> 115 de Ø 16 mm

#### Resultados a una temperatura de 30°C:

En la tabla 5.9. se muestran los valores de conductividad fijando la temperatura en 30°C a varias frecuencias.

Tabla 5.9. Valores de conductividad (S/cm) para una temperatura de 30 °C a distintas frecuencias (N115 Ø16 CI)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$3,307 \cdot 10^{-5}$	0,001320
	50	$2,716 \cdot 10^{-5}$	0,001360
	70	$1,008 \cdot 10^{-5}$	0,000282
	85	$1,579 \cdot 10^{-5}$	0,000273

#### Resultados para una humedad relativa del 85%:

En la tabla 5.10. se recogen los valores de conductividad fijando la humedad relativa en 85 % a varias frecuencias.

Tabla 5.10. Valores de conductividad (S/cm) para una humedad relativa del 85% a distintas frecuencias (N115 Ø16 CI)

HR=85%	T / °C	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$2,61 \cdot 10^{-5}$	0,001300
	40	$3,163 \cdot 10^{-5}$	0,00145000
	50	$4,022 \cdot 10^{-5}$	0,00169000
	60	$4,659 \cdot 10^{-5}$	0,00192000
	70	$3,98 \cdot 10^{-5}$	0,00197000
	80	$9,619 \cdot 10^{-5}$	0,00176000

### 5.1.6. Celda Casera I con membrana de Nafion<sup>®</sup> 115 de Ø 24 mm

#### Resultados a una temperatura de 30°C:

En la tabla 5.11. se muestran los valores de conductividad fijando la temperatura en 30 °C a varias frecuencias.

Tabla 5.11. Valores de conductividad (S/cm) para una temperatura de 30°C a distintas frecuencias (N115 Ø24 CI)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$4,69 \cdot 10^{-5}$	0,001350
	50	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,001130
	70	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,000268
	85	$1,336 \cdot 10^{-5}$	0,000209

#### Resultados a una humedad relativa del 85%:

En la tabla 5.12. están recogidos los valores de conductividad fijando la humedad relativa en 85 % a varias frecuencias.

Tabla 5.12. Valores de conductividad (S/cm) para una humedad relativa del 85% a distintas frecuencias (N115 Ø24)

HR=85%	T / °C	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	40	0,00013790	0,00238400
	50	0,00018570	0,00300400
	60	0,00030910	0,00556400
	70	0,00038930	0,00690800
	80	0,00045780	0,00844130

En las figuras 5.9. y 5.10. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y de Nyquist en las condiciones experimentales indicadas.

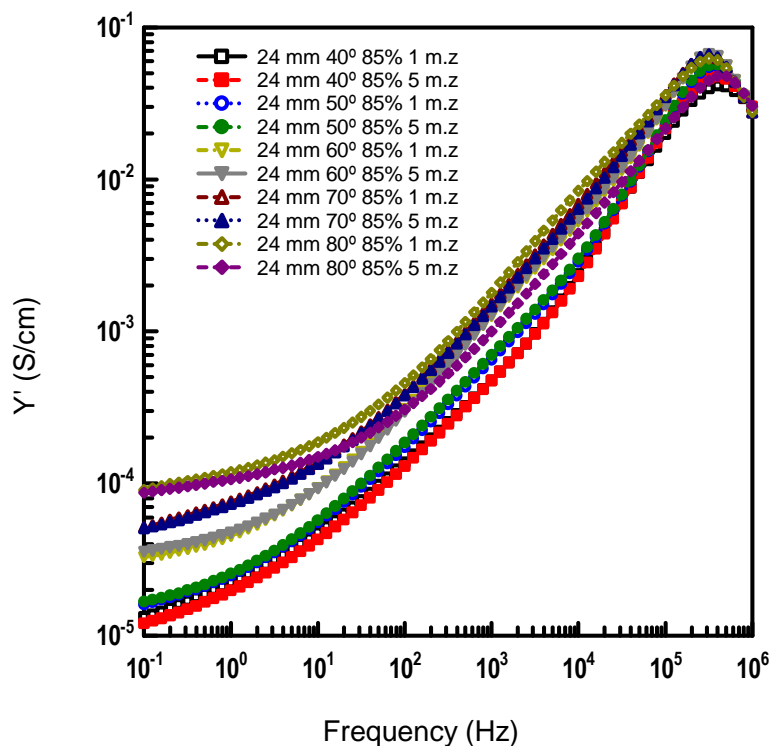


Figura 5.9. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N115 Ø24 Fijada HR CI)

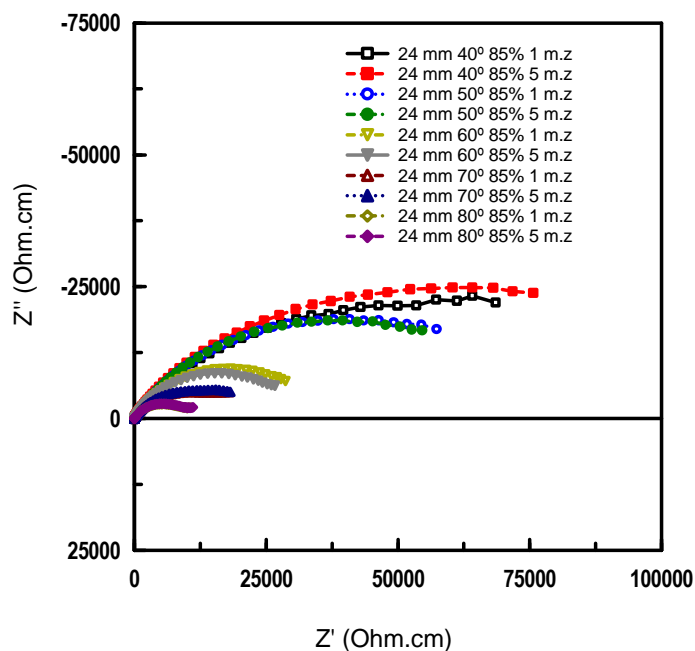


Figura 5.10. Representación de Nyquist (N115 Ø24 Fijada HR CI)

### 5.1.7. Discusión Celda Casera I

Los resultados obtenidos revelan que la pérdida de conductividad iónica de las membranas obtenida a partir de las medidas en la celda Casera I con el tiempo es bastante significativa. Para mantener el valor de conductividad, la membrana debe estar hidratada. Y, es precisamente la pérdida de hidratación a medida que transcurre el tiempo entre medida y medida lo que hace que la conductividad de la membrana vaya disminuyendo de forma progresiva.

Al comparar los dos tipos de Nafion<sup>®</sup> que se han usado, al aumentar el espesor de la membrana, la pérdida de conductividad iónica es menos acusada. Este comportamiento puede deberse al hecho de que la capacidad de absorción de agua sea mayor, por parte del material polimérico, cuando el espesor es mayor.

Cuando fijamos la temperatura en 30 °C y aumentamos la humedad relativa, disminuye drásticamente los valores de la conductividad según avanza el tiempo y sólo cuando llegamos a valores cercanos al 85% de humedad relativa, conseguimos minimizar la caída y aumentar de forma ligera los niveles a bajas y a altas frecuencias.

Pero cuando mantenemos una buena hidratación de la membrana en la celda, que es cuando fijamos la humedad relativa en 85 % y vamos elevando progresivamente la temperatura, los valores de conductividad se elevan de forma drástica a bajas y a altas frecuencias.

La celda de conductividad casera I es una buena celda para realizar medidas de conductividad en las membranas, ya que ofrece resultados altos en conductividad, generalmente limpios y sin ruidos, además de ser coherentes con la teoría y siguiendo una lógica adecuada para la comprensión de los datos.

## 5.2. Celda Casera II

Con este tipo de celda se ha seguido una metodología de medición parecida al tipo de celda anterior. Se ha fijado la temperatura a 30 °C con la membrana de Ø 12 mm de Nafion<sup>®</sup> 112 y se ha ido aumentando la humedad relativa hasta el límite del 85 % para luego cambiar a la membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 de Ø 24 mm y repetir la misma acción, habiendo hidratado previamente cada una de ellas en agua destilada.

### 5.2.1. Celda Casera II con membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 de Ø 12 mm

La representación de Nyquist y la de admitancia frente a frecuencia tienen la misma morfología que la observada con la celda tipo I pero los valores de conductividad, son más bajos y el ruido asociado a la medida es mucho mayor.

En la tabla 5.13. están reflejados los datos de conductividad fijando la temperatura en 30°C a varias frecuencias.

Tabla 5.13. Valores de conductividad (S/cm) a 30°C a distintas frecuencias (N112 Ø12 CII)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$1,699 \cdot 10^{-8}$	$2,287 \cdot 10^{-7}$
	50	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$
	70	$2,25 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$
	85	$2,21 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$

### 5.2.2. Celda Casera II con membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 de Ø 24 mm

En la tabla 5.14. están reflejados los valores de conductividad fijando la humedad relativa en 85 % a varias frecuencias.

Tabla 5.14. Valores de conductividad (S/cm) a 30°C a distintas frecuencias (N112 Ø24 CII)

T= 30°C	HR %	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	30	$4,32 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$
	50	$3,19 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$
	70	$6,11 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	85	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$

### 5.2.3. Discusión Celda Casera II

Viendo los resultados obtenidos en este tipo de celda, se observa mucho ruido y ningún tipo de lógica al cambiar los parámetros que se están manipulando, además de dar unos niveles de conductividad muy bajos para las membranas que se están usando.

Se descarta utilizar este tipo de celda para ninguna medida de conductividad por su elevado ruido, la ilógica de los resultados al cambiar variables y el ínfimo nivel de conductividad que muestra.

### 5.3. Celda Vasos Comunicantes

Con este tipo de celda de conductividad, hay que cambiar la metodología de medición, ya que sus especificaciones son diferentes a los casos anteriores. El área de las membranas no puede variar ya que físicamente la celda pide una membrana de Ø 26 mm, que primeramente se ha estudiado de Nafion<sup>®</sup> 112 y posteriormente con Nafion<sup>®</sup> 115, previa hidratación en agua destilada.

El método usado para la medición ha sido, en primer lugar, un estudio fijando la molaridad del electrolito de ácido clorhídrico (0,1 M) para ir subiendo gradualmente la temperatura. Se repite con los dos tipos de Nafion<sup>®</sup>.

Y en segundo lugar, previamente realizando las diferentes muestras de ácido clorhídrico en el laboratorio, se han realizado las mediciones fijando la temperatura y variando la concentración molar del electrolito para los diferentes tipos de Nafion<sup>®</sup> 112 y 115.

En este tipo de celda no se puede variar la humedad relativa ya que la membrana se encuentra sumergida en el electrolito en la posición en la que se sitúa en la celda.

### 5.3.1. Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion<sup>®</sup> 112 fijando la molaridad del ácido clorhídrico en 0,1 M

En las figuras 5.11. y 5.12. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y de Nyquist en las condiciones experimentales indicadas.

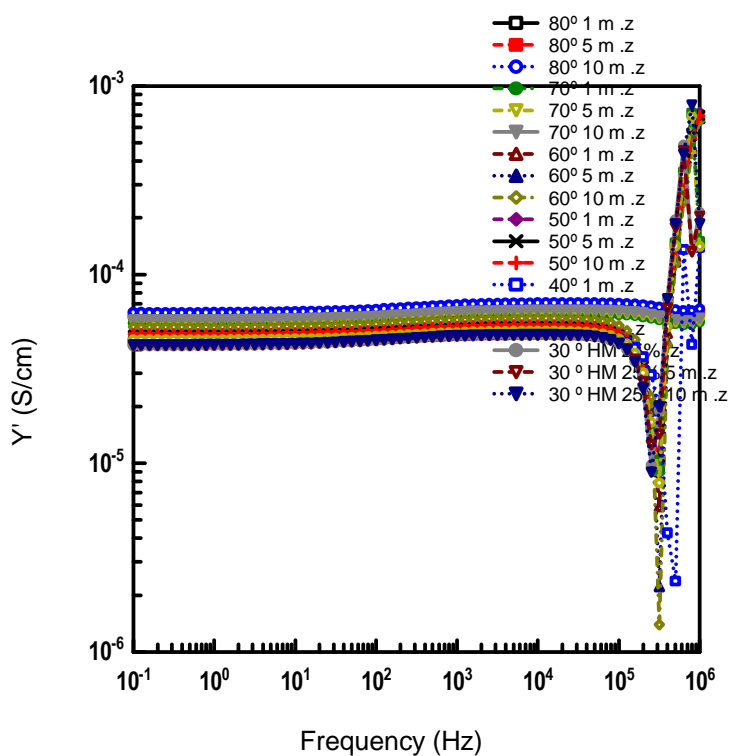


Figura 5.11. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N112 0,1M Fijada M CV)



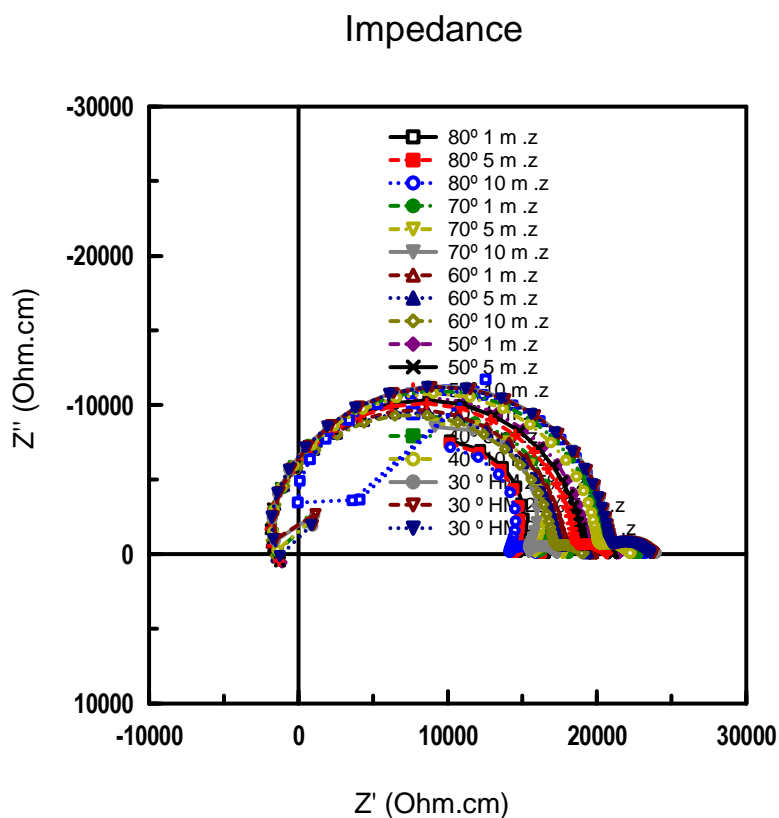


Figura 5.12. Representación de Nyquist (N112 0,1M Fijada M CV)

En la tabla 5.15. están reflejados los valores de conductividad fijando la molaridad en 0,1 M a varias frecuencias.

Tabla 5.15. Valores de conductividad (S/cm) para  $[HCl] = 0,1M$  a distintas frecuencias (N112 CV)

$[HCl] = 0,1 M$	T/ °C	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	Ambiente	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$4,89 \cdot 10^{-5}$
	30	$4,26 \cdot 10^{-6}$	$4,81 \cdot 10^{-5}$
	40	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$
	50	$4,84 \cdot 10^{-5}$	$5,39 \cdot 10^{-5}$
	60	$5,24 \cdot 10^{-5}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$
	70	$5,78 \cdot 10^{-5}$	$6,48 \cdot 10^{-5}$
	80	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,07 \cdot 10^{-5}$

### 5.3.2. Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion® 115 fijando la molaridad del ácido clorhídrico en 0,1 M

En la tabla 5.16. se muestra el efecto de la temperatura en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.16. Valores de conductividad (S/cm) para [HCl] = 0,1 M a distintas frecuencias (N115 CV)

[HCl] =0,1 M	T / °C	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	Ambiente	$9,279 \cdot 10^{-5}$	$9,936 \cdot 10^{-5}$
	30	$9,42 \cdot 10^{-5}$	0,0001018
	40	0,0001005	0,0001092
	50	0,0001096	0,0001200
	60	0,0001182	0,0001299
	70	0,0001275	0,0001497
	80	0,0001383	0,0001508

### 5.3.3. Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion® 112 fijando la temperatura

En la tabla 5.17. se muestra el efecto de la concentración de electrolito en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.17. Valores de conductividad (S/cm) en función de la concentración de HCl a distintas frecuencias (N112 CV)

T=ambiente	Concentración	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	10-4 M	$1,159 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$
	10-3 M	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$2,67 \cdot 10^{-7}$
	10-2 M	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-6}$
	10-1 M	-	-

En las figuras 5.13. y 5.14. se muestra a modo de ejemplo las representaciones de Admitancia vs Frecuencia y de Nyquist en las condiciones dadas.

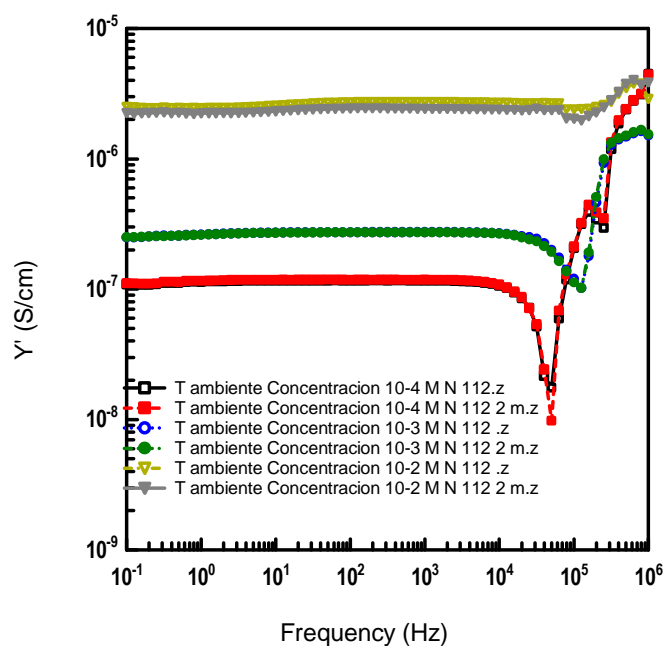


Figura 5.13. Gráfica Admitancia vs Frecuencia (N112 Fijada Tª CV)

### Impedance

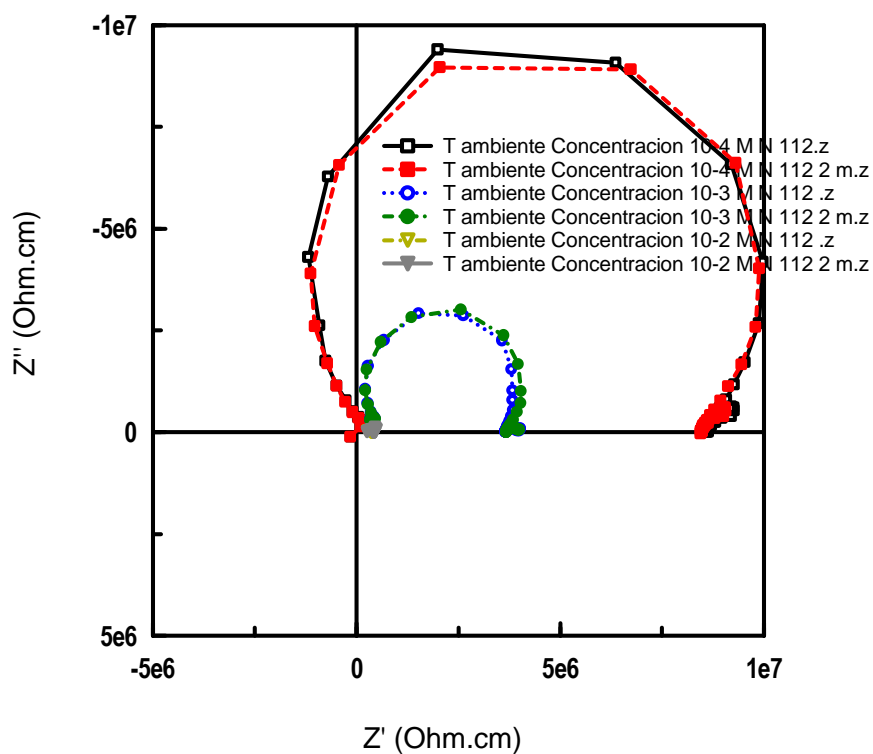


Figura 5.14. Representación de Nyquist (N112 Fijada Tª CV)

### 5.3.4. Celda Vasos Comunicantes con membrana de Nafion<sup>®</sup> 115 fijando la temperatura

En la tabla 5.18. se muestra el efecto de la concentración de electrolito (HCl) en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.18. Valores de conductividad (S/cm) en función de la concentración de HCl a distintas frecuencias (N115 CV)

T=ambiente	Concentración	$f = 10^2$ Hz	$f = 10^4$
	10 <sup>-4</sup> M	$1,197 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
	10 <sup>-3</sup> M	$5,58 \cdot 10^{-7}$	$5,97 \cdot 10^{-7}$
	10 <sup>-2</sup> M	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$
	10 <sup>-1</sup> M	$5,47 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$

### 5.3.5. Discusión Celda Vasos Comunicantes

Observando los resultados obtenidos en las medidas podemos afirmar que en este tipo de celda la temperatura incide, pero levemente, ganando un 50 % más de conductividad al elevar la temperatura desde los 30 °C hasta 80 °C tanto en el Nafion<sup>®</sup> 112 como en el 115, estando todos los resultados en un rango entorno al  $1 \cdot 10^{-4}$ , algo más elevado con el Nafion<sup>®</sup> 115 que con el 112, puesto que utilizando las membranas del primer material ese valor se sobrepasa en tanto que con Nafion<sup>®</sup> 112 no llega al valor dado ni alcanzando la temperatura más elevada en este estudio, que es de 80 °C.

La poca incidencia de la temperatura tiene que ver con la situación de la membrana en el interior de la celda de conductividad y con el entorno de esta, puesto que está sumergida en el ácido clorhídrico y para elevar la temperatura de la membrana es necesario elevar también la temperatura del electrolito, dificultando más la medición puesto que habría que controlar también los grados en los que se encuentra el medio líquido. Por esta razón se recomienda, para comparar propiedades y características de diferentes membranas de conductividad en próximos estudios, la utilización de este tipo de celda a temperatura ambiente.

Lo que sí tiene una gran incidencia en los resultados, corroborando la teoría, es la concentración molar del electrolito, puesto que llega a elevarse incluso en dos órdenes de magnitud los niveles de conductividad, variando en la misma proporción en los dos tipos de Nafion<sup>®</sup> usados para las membranas Nafion<sup>®</sup> 112 y Nafion<sup>®</sup> 115.

Es importante utilizar para las medidas el ácido clorhídrico con exactamente la misma concentración molar para todos los materiales de membranas a comparar, puesto que con una ligera variación de concentración molar pueden cambiar significativamente los resultados. Para ello, es imprescindible realizar suficiente cantidad de ácido clorhídrico de las diferentes concentraciones para poder usar exactamente la misma molaridad en cada una de las mediciones que se van a realizar de distintos materiales de membranas.

#### 5.4. Celda Casera III

En este tipo de celda denominada Casera III se vuelven a utilizar unos métodos de medida similares a los dos primeros tipos de celdas de conductividad.

Por tanto, se fija en primer lugar la temperatura en 30 °C para ir elevando la humedad relativa hasta llegar a 85% para luego, rehidratando la membrana antes de comenzar con la siguiente medición, se fija este valor de humedad en la cámara climática para ir subiendo poco a poco la temperatura hasta los 80 °C.

Esto se repite con membranas de conductividad iónica de uno y otro tipo de Nafion<sup>®</sup> de los que hemos venido usando en todo el estudio Nafion<sup>®</sup> 112 y 115.

Esta celda tampoco permite la variación del área de las membranas usadas, por eso se ha utilizado membranas de Ø 24 mm previamente hidratadas en agua destilada.

### 5.4.1. Celda Casera III membrana de Nafion® 112 de Ø 24 mm

#### Resultados a una temperatura de 30°C:

En la tabla 5.19. se muestra el efecto de la humedad relativa en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.19. Valores de conductividad (S/cm) a  $T = 30^{\circ}\text{C}$  en función de la humedad relativa a distintas frecuencias (N112 Ø24 CIII)

<b>T= 30°C</b>	<b>HR %</b>	<b><math>f = 10^2 \text{ Hz}</math></b>	<b><math>f = 10^4</math></b>
	30%	$7,858 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$
	50%	$7,484 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$
	70%	$4,61 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$
	85%	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$

#### Resultados para una humedad relativa de 85%:

En la tabla 5.20. se muestra el efecto de la temperatura en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.20. Valores de conductividad (S/cm) para una humedad relativa del 85% en función de la temperatura a distintas frecuencias (N112 Ø24 CIII)

<b>HR=85%</b>	<b>T / °C</b>	<b><math>f = 10^2 \text{ Hz}</math></b>	<b><math>f = 10^4</math></b>
	30	$1,135 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$
	40	$1,534 \cdot 10^{-6}$	$2,503 \cdot 10^{-6}$
	50	$1,204 \cdot 10^{-6}$	$2,055 \cdot 10^{-6}$
	60	$1,317 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$
	70	$1,407 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$
	80	$1,465 \cdot 10^{-6}$	$3,075 \cdot 10^{-6}$

### 5.4.2. Celda Casera III con membrana de Nafion® 115 de Ø 24 mm

#### Resultados a una temperatura de 30°C:

En la tabla 5.21. se muestra el efecto de la humedad relativa en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.21. Valores de conductividad (S/cm) a  $T = 30^{\circ}\text{C}$  en función de la humedad relativa a distintas frecuencias (N115 Ø24 CIII)

$T = 30^{\circ}\text{C}$	HR %	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	30	$2,315 \cdot 10^{-6}$	$1,188 \cdot 10^{-5}$
	50	$1,975 \cdot 10^{-6}$	$1,047 \cdot 10^{-5}$
	70	$1,886 \cdot 10^{-6}$	$1,113 \cdot 10^{-5}$
	85	$1,875 \cdot 10^{-6}$	$1,192 \cdot 10^{-5}$

#### Resultados a una humedad relativa del 85%:

En la tabla 5.22. se muestra el efecto de la temperatura en los valores de conductividad iónica de la membrana.

Tabla 5.22. Valores de conductividad (S/cm) a  $\text{HR} = 85\%$  en función de la temperatura a distintas frecuencias (N115 Ø24 CIII)

HR=85%	$T / ^{\circ}\text{C}$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	30	$7,98 \cdot 10^{-7}$	$7,45720 \cdot 10^{-6}$
	40	$7,268 \cdot 10^{-7}$	$8,914 \cdot 10^{-6}$
	50	$5,885 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$
	60	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$
	70	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$
	80	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$



### 5.4.3. Discusión Celda Casera III

El material a medir, fijando la temperatura y variando la humedad relativa, muestra un comportamiento similar al de la celda casera I, perdiendo rápidamente hidratación a la par que conductividad iónica según avanza el tiempo, sólo parando la caída e incluso hidratándose y recuperando algo de conductividad cuando se alcanzan humedades relativas en torno al 85 %.

El comportamiento es similar en los dos tipos de Nafion<sup>®</sup>, aunque parece que a mayor grosor más lentamente gana o pierde hidratación y conductividad según el paso del tiempo, es decir, es ligeramente, más estable en cuanto a la variación de humedad relativa en las condiciones de operación.

En cuanto al estudio de la variación de temperatura, se puede observar que los resultados de la conductividad iónica son bastante parejos según se eleva la temperatura con la humedad relativa fijada en un 85 %, sobre todo a altas frecuencias. Esto se debe, caso parecido al de la celda de vasos comunicantes, en que en la celda casera III la membrana se coloca con bastante superficie en contacto con las tapas de plástico y los hilos de platino de la celdilla, siendo la temperatura real de la membrana difícil de controlar puesto que las diversas capacidades caloríficas de los distintos materiales hagan que se calienten a distintos ritmos, bajo unas mismas condiciones de operación, y que por el contacto que mantienen se transfieran sus diferentes temperaturas.

Los valores de conductividad están en un rango de entre  $1\text{-}3\cdot 10^{-6}$  para el Nafion<sup>®</sup> 112 y entre  $1\text{-}2\cdot 10^{-5}$  para el Nafion<sup>®</sup> 115 en altas frecuencias y encontrándonos en bajas frecuencias con algo de ruido que hace difícil analizar los resultados en esa franja.

## 5.5. Estudio comparativo de las diferentes celdas de conductividad

Para evaluar las ventajas e inconvenientes que presentan cada una de las celdas de conductividad utilizadas para determinar los valores de conductividad iónica de las membranas de Nafion, en este capítulo se hace un análisis comparativo de todos los resultados obtenidos.

En primer lugar se evaluará cómo varía el valor de la conductividad iónica de la membrana en función de la celda utilizada. Como se puede ver en la Tabla 5.23., los resultados dados de la conductividad  $[\sigma]$  en  $[S/cm]$  están fuertemente influenciados por el tipo de celda utilizada en todas sus frecuencias, se han fijado algunas variables, el tipo de Nafion<sup>®</sup> para que podamos ver como varían los datos cambiando la celda.

Tabla 5.23. Valores de conductividad (S/cm) en función del tipo de celda N 112

N112 T 30°C HR 30%	Tipo de Celda	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	Celda Casera I	$2,267 \cdot 10^{-5}$	0,0007
	Celda Casera II	$4,32 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$
	Celda Vasos Comunicantes*	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-5}$
	Celda Casera III	$7,585 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$

\*En la celda de vasos comunicantes, la humedad relativa no es del 30% ya que la membrana esta inundada dentro de la celdilla.

Las celdas que presentan los valores más elevados son claramente la Celda Casera I y la Celda de vasos comunicantes, aunque esta última presenta limitaciones a altas frecuencias. Se puede decir comparando los datos de la Tabla 5.23. con la Tabla 5.24., que cambiando el material a Nafion<sup>®</sup> 115, el comportamiento de las celdas es similar.

Tabla 5.24. Valores de conductividad (S/cm) en función del tipo de celda N 115

N115 T 30°C HR 30%	Tipo de Celda	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	Celda Casera I	$3,307 \cdot 10^{-5}$	0,00132
	Celda Casera II	-	-
	Celda Vasos Comunicantes*	$9,42 \cdot 10^{-5}$	0,000102
	Celda Casera III	$2,315 \cdot 10^{-6}$	$1,188 \cdot 10^{-5}$

\*En la celda de vasos comunicantes, la humedad relativa no es del 30% ya que la membrana esta inundada dentro de la celdilla.

En las siguientes tablas comparativas 5.25. y 5.26. vamos a observar el efecto de la humedad en las celdas de conductividad fijando la temperatura a 30°C y como afecta esta variable en los resultados de la conductividad iónica de las membranas.

Tabla 5.25. Valores de conductividad (S/cm) en función de la humedad relativa en las diferentes celdas N 112

N112 T 30°C	Tipo de Celda	HR 30%		HR 50%		HR 70%		HR 85%	
		$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	Celda Casera I	$2,27 \cdot 10^{-5}$	0,0007	$4,99 \cdot 10^{-7}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-5}$
	Celda Casera II	$4,32 \cdot 10^{-8}$	$1,99 \cdot 10^{-7}$	$3,19 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$6,11 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$
	Celda Vasos Comunicantes*	-	-	-	-	-	-	-	-
	Celda Casera III	$7,58 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$7,48 \cdot 10^{-7}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$

\*En la celda de vasos comunicantes, la humedad relativa no varía ya que la membrana esta inundada dentro de la celdilla.

Tabla 5.26. Valores de conductividad (S/cm) en función de la humedad relativa en las diferentes celdas N 115

N115 T 30°C	Tipo de Celda	HR 30%		HR 50%		HR 70%		HR 85%	
		$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	Celda Casera I	$3,31 \cdot 10^{-5}$	0,00132	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,000136	$1,01 \cdot 10^{-5}$	0,00028	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,00027
	Celda Casera II <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Celda Vasos Comunicantes*	-	-	-	-	-	-	-	-
	Celda Casera III	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$

\*En la celda de vasos comunicantes, la humedad relativa no varía ya que la membrana esta inundada dentro de la celdilla.

2) La celda Casera II no dispone de datos por los resultados incomprensibles e ilógicos que arroja.

Como se ha explicado en la discusión de cada una de las celdas, al fijar la temperatura a 30°C e ir variando la humedad relativa en las condiciones de operación, lo que se observa es una pérdida de la conductividad de las membranas con el tiempo y este valor se recupera cuando el porcentaje de humedad relativa alcanza el 85 %.

La comparación entre estas dos tablas sí que nos muestra que el Nafion® 115 es más estable en cuanto a la pérdida de hidratación con el paso del tiempo ya que, el porcentaje de pérdida de conductividad desde una humedad relativa del 30% al 70%, que es cuando más capacidad conductiva pierden las membranas antes del repunte, en el caso de Nafion® 115 es del 43,4 % , haciendo la media de las dos celdas que comparamos, cuando en el Nafion® 112 es del 69,25% de pérdida de conductividad.

Podemos demostrar observando los datos que la celda Casera I es mucho más sensible a los cambios de humedad relativa que la celda Casera III, puesto que en la primera celda casera, también tomando el espectro desde el paso de humedad relativa del 30% al 70 % que es cuando más conductividad se pierde, la media dice que la pérdida de capacidad conductiva de las membranas se sitúa en un 86,5 % y en la celda casera III en un 26.1 %.

Tomando ahora la temperatura como variable principal de estudio, se muestra la tabla comparativa entre celdas Tabla 5.27., que fija una humedad relativa del 85 %.

Tabla 5.27. Valores de conductividad (S/cm) en función de la temperatura en las diferentes celdas N 112

N112 HR 85%	Tipo de Celda	T 30°C		T 50°C		T 70°C		T 80°C	
		$f = 10^{-2}$ Hz	$f = 10^{-4}$	$f = 10^{-2}$ Hz	$f = 10^{-4}$	$f = 10^{-2}$ Hz	$f = 10^{-4}$	$f = 10^{-2}$ Hz	$f = 10^{-4}$
	Celda Casera I	$2,23 \cdot 10^{-5}$	0,000387	$4,42 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	0,000106	0,001	0,000139	0,0014
	Celda Casera II	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$
	Celda Vasos Comunicantes*	$4,26 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-5}$	$5,39 \cdot 10^{-5}$	$5,78 \cdot 10^{-5}$	$6,48 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$7,07 \cdot 10^{-5}$
	Celda Casera III	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$

\*En la celda de vasos comunicantes, la humedad relativa no es del 85% ya que la membrana esta inundada dentro de la celdilla.

En esta Tabla 6.5. así como en la Tabla 5.28.. se puede observar que la temperatura es una variable que afecta en gran importancia a la conductividad iónica de las membranas de intercambio iónico. Se observa, que mientras estén bien hidratadas las membranas y se vaya aumentando la temperatura, de acuerdo con la teoría, va aumentando con ella la conductividad en todos los tipos de celda.

Tabla 5.28. Valores de conductividad (S/cm) en función de la temperatura en las diferentes celdas N 115

N115 HR 85%	Tipo de Celda	T 30°C		T 50°C		T 70°C		T 80°C	
		$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$	$f = 10^2 \text{ Hz}$	$f = 10^4$
	Celda Casera I	0,000138	0,00238	0,000186	0,003	0,000389	0,00691	0,000458	0,00844
	Celda Casera II <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Celda Vasos Comunicantes*	$9,42 \cdot 10^{-5}$	0,000102	0,00011	0,00012	0,00013	0,00015	0,00014	0,00015
	Celda Casera III	$7,98 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-6}$	$5,89 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$

2) La celda Casera II no dispone de datos por los resultados incomprensibles e ilógicos que arrojaba.

La celda más sensible a esta variable es la Celda Casera I, aumentando la capacidad conductiva de las membranas medidas en este tipo de celdilla un 417,75 % de media cuando pasamos de los 30 °C a los 80°C. Seguida de, comparando el mismo rango de temperaturas, Celda Casera III, que aumenta un 160 % de media su conductividad. La celda más estable es la de vasos comunicantes, con un aumento del 147 % de media según progresa la temperatura en la condiciones de operación. La razón de porqué afecta con distinta intensidad en las diferentes celdas esta explicada en parte en la discusión de cada una de las celdillas de conductividad.

En cuanto a la comparativa de los tipos de Nafion<sup>®</sup>, no se observan apenas diferencias en la intensidad con la que son afectados la subida de la temperatura. En el Nafion<sup>®</sup> 112, con la media de las celdas y las frecuencias, la conductividad iónica se eleva, en el rango de los 30°C a los 80°C, un 259,4% cuando en el caso del Nafion<sup>®</sup> 115 sube un 237,9 %.

## 6. Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha determinado el valor de la conductividad iónica de membranas de Nafion<sup>®</sup> 112 y 115 que son materiales poliméricos utilizados ampliamente como electrolitos sólidos en pilas de combustible, en diferentes celdas de conductividad con el objeto de optimizar el método de medida.

A la vista de los resultados obtenidos, los valores de conductividad más elevados se encuentran cuando utilizamos la Celda Casera I, aunque esta tiene la desventaja de ser más sensible con la variación de la temperatura o de la humedad relativa en las condiciones de operación utilizadas.

El efecto de la humedad relativa se hace notar con bastante intensidad en la Celda Casera I con los dos tipos de membranas estudiadas. Sin embargo, la variación en los valores de conductividad del Nafion<sup>®</sup> 115 cuando cambia la humedad relativa a una temperatura determinada es menor que la observada para el Nafion<sup>®</sup> 112. Este comportamiento se atribuiría al efecto del espesor, siendo mayor en el Nafion<sup>®</sup> 115. Además, la temperatura afecta al valor de la conductividad iónica de las membranas de forma más significativa en esta celda.

No se han realizado análisis de la Celda Casera II por la disparidad de resultados obtenidos. Por tanto, se descarta la utilización de este tipo de celda para realizar este tipo de medidas.

En el caso de la Celda de Vasos comunicantes, aunque el valor de la conductividad iónica obtenido no es el más elevado de los obtenidos con este tipo de celdas, en esta celda la membrana está hidratada y los valores de conductividad no disminuyen con el tiempo de medida de forma tan drástica

como en el resto de celdas. Es importante, señalar también el efecto que tiene el electrolito, la disolución de HCl, en el valor de la conductividad. A medida que aumenta la concentración de electrolito embebido en la membrana se eleva el valor de la conductividad iónica del material.

La Celda Casera III tiene un comportamiento similar a la Celda Casera I, aunque el diseño es diferente. En esta celda, los valores de conductividad son menores y su variación es pequeña cuando se varía la temperatura y el porcentaje de humedad relativa.

Por tanto, de todas las celdas de conductividad estudiadas se propone el uso de la Celda Casera I y la de Vasos Comunicantes para llevar a cabo este tipo de medidas con membranas poliméricas similares. Con la primera de ellas los valores de conductividad son más elevados pero en el segundo tipo, la membrana está permanentemente hidratada, condición indispensable para que la conductividad iónica no disminuya drásticamente en el transcurso de la medida.

## 7. Bibliografía y Webgrafía

- [1] B.C.H. Steele, A. Heinzl (2001). Materials for fuel-cell technology. *Nature*, 414, 345-352.
- [2] M.T. Pérez-Prior, A. Várez, B. Levenfeld (2015). Synthesis and characterization of benzimidazolium-functionalized polysulfones as anion-exchange membranes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53, 2363-2373.
- [3] M.J. Martínez-Morlanes, A. M. Martos, A. Várez, B. Levenfeld (2015). Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 492, 371-379.
- [4] R. Escudero-Cid, P. Ocón. Universidad Autónoma de Madrid. *APA Style*. Consultada el 19 de Mayo de 2016,  
<http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2015/07/02/132553>
- [5] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9349-9384.
- [6] H. Hou, S. Wang, W. Jin, Q. Jiang, L. Sun, L. Jiang, G. Sun (2011). KOH modified Nafion 112 membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5104-5109.
- [7] M.Y. Kariduraganavar, R.K. Nagarale, A.A. Kittur, S.S. Kulkarni (2006). Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. *Desalination*, 197, 225-242.
- [8] T. Zadowzinski, J. Davey, J. Valerio, S. Gottesfeld (1995). The water content dependence of electro-osmotic drag in protons conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40, 297-302





- [9] B.Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan (2005). Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 259,10-26.
- [10] J.K. Smith (1985). The Ten-Year Invention: Neoprene and Du Pont Research. 1930-1939. *Technology and Culture*. 26, 34-55.
- [11] DuPont. DuPont. *APA Style*. Consultada el 20 de Mayo de 2016, <http://www.dupont.es/corporate-functions/nuestra-empresa/global-locations.html>
- [12] A.P.Gi3n. La Nueva Espa1a. *APA Style*. Consultada el 20 de Mayo de 2016, <http://www.lne.es/aviles/2015/12/27/sindicatos-preparan-entrar-primera-vez/1860947.html>
- [13] D. Harwell (2015). Whashington Post. *APA Style*. Consultada el 21 de Mayo de 2016, [https://www.washingtonpost.com/news/business/wp/2015/12/11/dow-and-dupont-two-of-americas-oldest-giants-to-merge-in-job-dropping-megadeal/?hpid=hp\\_hp-top-table-main\\_dupont\\_dow\\_800am%3Ahomepage%2Fstory](https://www.washingtonpost.com/news/business/wp/2015/12/11/dow-and-dupont-two-of-americas-oldest-giants-to-merge-in-job-dropping-megadeal/?hpid=hp_hp-top-table-main_dupont_dow_800am%3Ahomepage%2Fstory)
- [14] S. Church (2006). Del. Firm installs fuel cell. *The News Journal*, B7.
- [15] J.Benavente, J.M. Garc3a, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo (2000). Sulfonated poly(ether ether sulfones) Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy. *Journal of Membrane Science*. 175, 43-52.
- [16] Perma Pure (2004). Nafion: Physical and Chemical Properties. *Technical Notes and Articles*
- [17] T.D. Gierke, W.Y. Hsu, A. Eisenberg, H.L. Yeager (1982). Perfluorinated Ionomer Membranes. *ACS Symposium Series*, 180, 283.



[18] Instituto Politécnico Nacional (2016). Instituto Politécnico Nacional. *APA Style*.

Consultado el 17 de Myo de 2016,

[http://www.cicata.ipn.mx/OfertaEducativa/MTA/RecInfraestructura/Paginas/Equipos\\_Peliculas\\_Delgadas/An\\_impedancias.aspx](http://www.cicata.ipn.mx/OfertaEducativa/MTA/RecInfraestructura/Paginas/Equipos_Peliculas_Delgadas/An_impedancias.aspx)